



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



MAIARA ZANOELO

**ENCAPSULAMENTO DO EXTRATO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)
TOSTADA POR *SPRAY DRYING* UTILIZANDO MALTODEXTRINA E β -GLUCANA
COMO MATERIAL DE PAREDE**

Dissertação de Mestrado

**PATO BRANCO
2022**

MAIARA ZANOELO

**ENCAPSULAMENTO DO EXTRATO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)
TOSTADA POR *SPRAY DRYING* UTILIZANDO MALTODEXTRINA E β -GLUCANA
COMO MATERIAL DE PAREDE**

**Encapsulation of toasted yerba-mate (*Ilex Paraguariensis*) extract by spray
drying using maltodextrin and β -glucan as wall material**

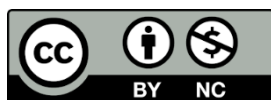
Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Dr. Edimir Andrade Pereira.

Coorientador: Dr. Mário Antônio Alves da Cunha.

PATO BRANCO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Pato Branco**



MAIARA ZANOELO

ENCAPSULAMENTO DO EXTRATO DE ERVA-MATE (ILEX PARAGUARIENSIS) TOSTADA POR SPRAY DRYING UTILIZANDO MALTODEXTRINA E -GLUCANA COMO MATERIAL DE PAREDE

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 25 de Março de 2022

Prof Edimir Andrade Pereira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Davi Zacarias De Souza, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Maria Ivone Martins Jacintho Barbosa, Doutorado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (Ufrjrj)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/03/2022.

RESUMO

O chá mate tostado é rico em compostos com atividade antioxidante, como ácidos fenólicos, flavonoides e alcaloides, com destaque para cafeína, ácidos cafeico, clorogênico e ferúlico, rutina e quercetina. É produzido a partir da torrefação de folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) após as etapas de sapeco, secagem e cancheamento. Nestas etapas, são formadas substâncias contaminantes como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que entram em contato com as folhas pela fumaça. Buscando a obtenção de um extrato com melhor estabilidade e menor conteúdo de compostos indesejáveis, a microencapsulação é uma estratégia bastante promissora. Assim, neste trabalho o chá mate tostado foi microencapsulado com 15% de maltodextrina e com diferentes concentrações de lasiodiplodana (0,5, 0,875 e 1,25%), uma (1→6)-β-glucana microbiana como materiais de parede. As microcápsulas obtidas foram caracterizadas quanto a eficiência de encapsulação, higroscopicidade, umidade, atividade de água, solubilidade em água, dissolubilidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise térmica, colorimetria, atividade antioxidante (ABTS, FRAP, DPPH, CAOT), conteúdo de fenólicos totais, compostos fenólicos e cafeína por cromatografia líquida de alta eficiência e identificação e quantificação de HPAs por Cromatografia Gasosa. As amostras microencapsuladas apresentaram rendimento entre 44,92 e 56,39%, com eficiência de encapsulação variando de 66,54 a 70,16%; Os HPAs acenaftileno (1,380 a 1,524 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), acenafteno (3,109 a 4,375 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), fluoreno (1,446 a 1,843 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), criseno (0,093 a 0,141 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), benzo[a]pireno (0,988 a 1,493 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), foram identificados e quantificados nas amostras estudadas. Também foi possível a identificação de indeno(1,2,3-cd)pireno. A umidade das microcápsulas variou de 0,302 a 0,526%, a atividade de água de 0,083 a 0,154, a higroscopicidade de 21,37 a 23,413%, a; a dissolubilidade de 20,703 a 51,263 s e a solubilidade variou de 95,734 a 98,570%. As microcápsulas apresentaram estruturas esféricas ocas e superfície irregular, com dimensões que variaram de 2,30 a 15,3 μm . Bandas relacionadas a presença de ácidos fenólicos, flavonoides e compostos polifenólicos foram identificadas pela técnica de FT-IR. Houve variação de cor entre as amostras de 1,079 a 3,979. A análise térmica indicou que os encapsulados

apresentam boa estabilidade térmica, sem degradações abaixo de 250 °C. Para CLAE, ácido 4-cafeoilquínico variou de 6,255 a 11,137 mg·g⁻¹; cafeína variou de 5,004 a 8,873 mg·g⁻¹; ácido cafeico variou de 2,041 a 3,596 mg·g⁻¹; rutina variou de 1,583 a 2,313 mg·g⁻¹; ácido ferúlico variou de 2,795 a 4,002 mg·g⁻¹. O teor de compostos fenólicos totais variou de 73,065 a 74,155 mg EAG·g⁻¹; ABTS variou de 0,869 a 1,006 μmol de TEAC·g⁻¹; FRAP variou de 11640,514 a 14353,439 μmol FeSO₄·g⁻¹; DPPH variou de 0,411 a 0,437 μmol de TEAC·g⁻¹; CAOT variou de 124,875 a 288,458 mg EAAS·g⁻¹. Portanto, os resultados indicam que as microcápsulas elaboradas a partir do chá mate tostado nas condições deste estudo podem ser uma fonte de HPAs. A microencapsulação por *spray dryer* apresentou-se como um processo favorável onde a maltodextrina que é um agente protetor de baixo custo, aliada às propriedades bioativas da lasiodiplodana podem ser uma boa opção ao serem utilizados para estabilização dos extratos.

Palavras chave: compostos bioativos, lasiodiplodana, microencapsulado.

ABSTRACT

Roasted mate tea is rich in compounds with antioxidant activity, such as phenolic acids, flavonoids and alkaloids, especially caffeine, caffeic, chlorogenic and ferulic acids, rutin and quercetin. It is produced from the roasting of yerba-mate leaves (*Ilex paraguariensis*), after the steps of roasting, drying and milling. In these stages, contaminant substances are formed, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which enter in contact with the leaves through smoke. Seeking to offer an extract with better stability and lower content of undesired compounds, microencapsulation is a very promising strategy. Thus, in this work, roasted mate tea was microencapsulated using 15% of maltodextrin and different concentrations of lasiodiplodan (0.5, 0.875 and 1.25%), a microbial (1→6)- β -glucan as wall materials. The microcapsules were characterized for encapsulation efficiency, hygroscopicity, moisture, water activity, solubility in water, dissolubility, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis, colorimetry, antioxidant activity, (ABTS, FRAP, DPPH and CAOT), the content of phenolic compounds, phenolic compounds and caffeine by high-efficiency liquid chromatography and identification and quantification of PAHs by gas chromatography. The microencapsulated samples showed a yield between 44.92 and 56.39%, with encapsulation efficiency varying from 66.54 to 70.16%; the PAHs acenaphthylene (1,380 to 1,524 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), acenaphthene (3,109 to 4,375 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), fluorene (1,446 to 1,843 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), chrysene (0.093 to 0.141 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), and benzo[a]pyrene (0.988 to 1.493 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) were identified and quantified. It was also possible to identify indeno(1,2,3-cd)pyrene in the studied samples. The moisture of the microcapsules varied from 0.302 to 0.526%, the water activity from 0.083 to 0.154, the hygroscopicity from 21.37 to 23.413%, the solubility from 20.703 to 51.263 s and solubility varied from 95,734 to 98,570%. The microcapsules had shown spherical structures and irregular surfaces, with dimensions, ranging from 2.30 to 15.3 μm . Bands related to the presence of phenolic acids, flavonoids and polyphenolic compounds were identified by the FTIR technique. Colour varied among the samples from 1.079 to 3.979. Thermal analysis indicates that the encapsulates have a good thermal stability, with no degradation below 250 °C. For HPLC, 4-caffeoilquinic acid varied from 6.255 to 11.137 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

caffeine varied from 5.004 to 8.873 mg·g⁻¹; caffeic acid varied from 2.041 to 3.596 mg·g⁻¹; rutin varied from 1.583 to 2.313 mg·g⁻¹; ferulic acid varied from 2.795 to 4.002 mg·g⁻¹. The content of total phenolic compounds varied from 73,065 to 74,155 mg EAG·g⁻¹; ABTS varied from 0,869 to 1,006 μmol de TEAC·g⁻¹; FRAP varied from 11640,514 to 14353,439 μmol FeSO₄·g⁻¹; DPPH varied from 0,411 to 0,437 μmol de TEAC·g⁻¹; CAOT varied from 124,875 to 288,458 mg EAAS·g⁻¹. Therefore, the results indicate that the microcapsules elaborated from roasted mate tea in these conditions may be a source of PAHs. Microencapsulation by spray dryer presented as a favorable process where maltodextrin is a low-cost protective agent, and allied with the properties of lasiodiplodan, can be a good option when used to stabilize extracts.

Keywords: bioactive compounds, lasiodiplodan, microencapsulated.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela oportunidade e por todos os conhecimentos adquiridos ao longo de seis anos.

Ao Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira, por sua infinita paciência, orientação e apoio, essenciais para que esse trabalho fosse concluído.

Ao Prof. Dr. Mário Antônio Alves da Cunha, pela coorientação e dedicação para realização deste projeto.

À central de análises e as técnicas Ma. Anna Simon e Dra. Ana Bilck, por disponibilizarem tempo e espaço para preparação de amostras e realização de MEV, FT-IT, análises cromatográficas e análises térmicas. Inclusive à Profa. Dra. Tatiane Oldoni, pela disponibilidade de parte dos padrões utilizados na cromatografia líquida de alta eficiência e auxílio no ajuste do método para cromatografia gasosa.

Ao colega Me. Marcelo Luiz Kuhn Marchioro pelos ensinamentos, auxílio na produção de lasiodiplodana e nas análises antioxidantes. À Emanuelli Pereira, Luiz Rafael Stunder e Barbara Nicole Daboitt, pelo auxílio na produção de lasiodiplodana.

Ao Prof. Dr. Ilton José Baraldi da UTFPR, *Campus* Medianeira, e a equipe da Central Analítica Multiusuário de Medianeira – CEANMED, por disponibilizarem e ensinarem como utilizar o *spray dryer*.

Ao Prof. Dr. Davi Zacarias de Souza da UTFPR- *Campus* Francisco Beltrão, e ao técnico João Mileski, do Laboratório de Análises (LabAna), pela realização das análises via cromatografia gasosa.

A todos os amigos e familiares que, de alguma maneira, tornaram essa jornada mais leve.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>)	19
3.2 Economia e industrialização	20
3.2.1 Processamento industrial	21
3.3 Características físico-químicas	28
3.3.1 Composição	28
3.4 Microencapsulação	32
3.4.1 Secagem por atomização	33
3.4.2 Agentes encapsulantes	34
3.5 Glucana	36
3.5.1 (1→6) β-D-glucana (Lasiodiplodana)	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 Material	39
4.1.1 Obtenção do chá-mate	39
4.1.2 Obtenção dos Agentes Encapsulantes	39
4.1.3 Microencapsulação por <i>spray-dryer</i> (Secagem por Atomização)	40
4.2 Métodos	41
4.2.1 Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	41
4.2.2 Avaliação da Eficiência de Encapsulação	42
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	43

4.2.5 Higroscopicidade	43
4.2.6 Umidade	44
4.2.7 Dissolubilidade	44
4.2.8 Solubilidade	45
4.2.9 Atividade de Água	45
4.2.10 Colorimetria	45
4.2.11 Análise Térmica	46
4.2.12 Preparação dos Extratos Aquosos	46
4.2.13 Determinação do Teor de Compostos Fenólicos Totais	47
4.2.14 Atividade de Sequestro do Radical DPPH●	47
4.2.15 Método de Inibição do Radical ABTS+•	48
4.2.16 Método de Redução do Íon Férrico (FRAP)	48
4.2.17 Capacidade Antioxidante Total (CAOT)	49
4.2.18 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para Compostos Bioativos	49
4.2.19 Tratamento Estatístico dos Dados	50
5 RESULTADOS	51
5.1 Rendimento e eficiência de encapsulação	51
5.2 Identificação e quantificação de HPAS	54
5.3 Análises das microcápsulas	59
5.4 Análise de compostos bioativos	71
6 CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	81
GLOSSÁRIO	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gravura de folhas e flores de <i>Ilex paraguariensis</i> St. Hil.	19
Figura 2 - Fluxograma das etapas do processamento da erva-mate para formação de chá mate solúvel.	21
Figura 3 - Estrutura química de 16 HPAs.	24
Figura 4 - Escala de cores para erva-mate.	26
Figura 5 - Reação da oxidação de fenol a o-quinona pela ação da enzima polifenoloxidase.	27
Figura 6 - Estrutura química de cafeína (1,3,7 trimetilxantina) e de teobromina (3,7 dimetilxantina).	29
Figura 7 - Estrutura química de ácidos cafeico, clorogênico e ferúlico.	30
Figura 8 - Estrutura química de canferol, rutina e quercetina.	31
Figura 9 - Representação da estrutura das microcápsulas mononucleares e multinucleares.	33
Figura 10 - Estrutura química da maltodextrina.	35
Figura 11 - Estrutura química da (1→6) β-D-glucana.	38
Figura 12 – Fotos das amostras encapsuladas CML0 (1), CML1 (2), CML2 (3) e CML3 (4).	51
Figura 13 - Cromatograma do mix de HPAs via CG-DIC em 10 ug·mL ⁻¹ , com os picos identificados.	54
Figura 14 - Cromatogramas de HPAs das amostras encapsuladas.	56
Figura 15 - Micrografia da maltodextrina empregada no processo.	63
Figura 16 – Detalhes da superfície da lasiodiplodana aproximada 400x.	63
Figura 17 – Microcápsulas de CML0 (a) aproximadas 800x e de CML1 (b), CML2 (c) e CML3 (d) aproximadas 300x.	64
Figura 18 - Espectro IV-TF de: maltodextrina (a), lasiodiplodana (b), CML0 (c), CML1 (d), CML2 (e) e CML3 (f).	65
Figura 19 - TG-DTA dos agentes encapsulantes.	69
Figura 20 - TG-DTA das amostras encapsuladas.	71
Figura 21 - Cromatograma do mix de padrões analíticos em 750 ppm, com identificação dos picos (CLAE).	72

Figura 22 -Cromatogramas dos compostos bioativos das amostras encapsuladas. 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento e perda na encapsulação.	51
Tabela 2 - Eficiência de encapsulação.	53
Tabela 3 - Tempo de retenção (T.R.), equação de regressão e coeficiente de determinação (R^2) para os HPAs buscados via CG-DIC.	55
Tabela 4 - Quantificação dos HPAs das amostras encapsuladas (Média \pm DP) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).	56
Tabela 5 - Características físicas das amostras encapsuladas em base úmida (Média \pm DP).	59
Tabela 6 - Valores dos parâmetros de cor obtidos via CieLab amostras encapsuladas (Média \pm DP).	67
Tabela 7 - Diferença total de cor entre as amostras encapsuladas.	69
Tabela 8 - Valores dos parâmetros termogravimétricos de cada evento térmico das amostras encapsuladas.	70
Tabela 9 - Tempo de retenção (T.R.), equação de regressão e coeficiente de determinação (R^2) para os compostos buscados nas amostras em CLAE.	73
Tabela 10 - Quantificação de compostos bioativos nas amostras encapsuladas em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Média \pm DP).	74
Tabela 11 - Equação de regressão e coeficiente de determinação das análises de teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante das amostras encapsuladas.	76
Tabela 12 - Resultados das análises de teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante das amostras encapsuladas (Média \pm DP)	76

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTS	2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
ACN	Acenafteno
ACL	Acenaftileno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AN	Antraceno
Aw	Atividade de Água
BAA	Benzo[a]Antraceno
BAP	Benzo[a]pireno
BBF	Benzo[b]fluoranteno
BGP	Benzo[g,h,i]perileno
BKF	Benzo[k]fluoranteno
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CHY	Criseno
DBA	Dibenzo[a,h]Antraceno
DE	Dextrose Equivalente
DPPH	2,2-difenil-1-picrilidrazil
EAG	Equivalente em Ácido Gálico
ECC	Council Regulation
ERO's	Espécies Reativas de Oxigênio
FRAP	Poder Antioxidante de Redução do Ferro
PHN	Fenantreno
FLT	Fluoranteno
FLN	Fluoreno
Ha	Hectares
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
IV-TF	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMV	Meio de Sais Minerais de Vogel

NAP	Naftaleno
PYR	Pireno
TEAC	Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox
TG-DTA	Análise termogravimétrica – análise térmica diferencial
Ton	Toneladas
TPTZ	2,4,6- Tris (2-piridil)-s-triazina
TROLOX	6- hidroxil-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico
USEPA	United States Environmental Protection Agency

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*), planta nativa que cresce espontaneamente em regiões de mata de araucária, pertence à família Aquifoliaceae e ao gênero *Ilex* (ZAMPIER, 2001; IPNI, 2020). Ela é considerada fonte de alcaloides (cafeína e teobromina), ácidos fenólicos (especialmente dos ácidos clorogênico e cafeico) e flavonoides (rutina, quercetina e canferol) (DARTORA et al., 2011). Ácidos fenólicos correspondem a 90% dos compostos fenólicos presentes, e flavonoides a aproximadamente 10% do conteúdo total de polifenóis (MATEOS et al., 2018).

Após a colheita, são realizadas as etapas de sapeco (que inativa as enzimas óxido redutases do mate), secagem (realizada em cilindro rotativo com direta exposição ao calor e a fumaça da queima da lenha) e cancheamento (trituração) (MALHEIROS, 2007), seguida da torrefação, para obtenção do chá mate tostado (LEPREVOST, 1987).

No sapeco, a erva-mate é submetida à temperaturas elevadas, e neste processo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são formados e liberados pela queima incompleta da lenha são transportados/carregados por meio da fumaça e incorporados na erva-mate (ZUIN et al., 2005). Vários HPAs são contaminantes, e 16 deles foram classificados como prioritários pela União Europeia e pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), devido a seu potencial tóxico e tendência a se acumular em organismos vivos, sendo agentes cancerígenos (NABECHIMA, 2010).

Com vistas à otimização do processo produtivo e a geração de produtos de qualidade superior, optou-se pelo uso de um processo diferenciado do tradicional em relação as etapas de sapeco e secagem, além de realizar a etapa de sapeco com baixas temperaturas (80 a 160 °C) e longo tempo de residência, assim como na etapa de secagem (50 °C , de 8 a 12 h), ao contrário do tradicionalmente empregado na indústria, visando menor contaminação por HPAs.

Os biocompostos presentes na erva-mate apresentam instabilidade à luz, oxigênio e temperatura (NEDOVIC et al., 2011). A encapsulação do extrato de erva-mate tostada surge como uma alternativa para proteção contra oxidação e deterioração dos

compostos presentes (SARAVACOS et al., 2011). Dentre os métodos que podem ser utilizados, há a secagem por atomização (*spray dryer*).

A secagem por *spray dryer* tem sido empregada na indústria alimentícia pela estabilidade microbiológica e química promovida no alimento, pela possibilidade de obtenção de um material com algumas propriedades interessantes para o produto final (ALVES, 2014; GHARSALLAOUI et al., 2007), como melhora da solubilidade, diminuição das perdas sensoriais, aumento do tempo de armazenamento e liberação controlada (AZEREDO, 2005; KUANG et al., 2010).

Para realizar a encapsulação, é necessário selecionar o material de parede, pois devem ser considerados alguns aspectos básicos que podem afetar o produto final, como estabilidade do material a ser encapsulado, características do encapsulante e do processo de microencapsulação (ALVES, 2014).

A maltodextrina é utilizada como material de parede por ter alta solubilidade, pouco conteúdo de açúcares simples e ausência de cor (ROBERT et al., 2010), além de proteger os compostos bioativos. A lasiodiplodana apresenta potencial como material de parede, além de apresentar diferentes propriedades biológicas, como atividade hipocolesterolêmica, antioxidante, antimicrobiana, anti carcinogênica entre outras quando sulfatada (TÚRMINA et al., 2012; CALEGARI et al., 2019, IURCKEVICZ et al., 2019b).

Assim, combinando as propriedades tecnológicas e biológicas da maltodextrina e da lasiodiplodana, este trabalho buscou avaliar o potencial de tais materiais como agentes de encapsulação do extrato de chá mate tostado solúvel e caracterizar os encapsulados obtidos quanto a eficiência de encapsulação, presença e quantidade de HPAs, compostos bioativos, teor de compostos fenólicos e atividade antioxidantes, avaliação colorimétrica e perfil térmico, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura para as amostras e agentes encapsulantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Microencapsular, via *spray dryer*, extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) tostado solúvel (chá mate) utilizando maltodextrina e lasiodiplodana, e caracterizar os microencapsulados obtidos.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar e quantificar HPAs via Cromatografia Gasosa.
- Avaliar o rendimento e a eficiência de encapsulação.
- Analisar as características das microcápsulas (solubilidade, dissolubilidade, umidade, atividade de água e higroscopicidade).
- Caracterizar o perfil térmico das amostras e dos agentes encapsulantes.
- Realizar a avaliação colorimétrica das amostras pelo sistema CieLAB e CieLCH.
- Avaliar a morfologia e tamanho das microcápsulas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, nas amostras encapsuladas e nos agentes encapsulantes.
- Analisar o conteúdo de fenólicos totais e atividade antioxidante (TCFT, DPPH•, FRAP, ABTS•+ e CAOT) das amostras.
- Identificar e quantificar compostos fenólicos e cafeína no extrato por meio da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).
- Analisar as bandas de vibração das amostras encapsuladas e dos agentes encapsulantes por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Erva-mate (*Ilex paraguariensis*)

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) foi classificada na botânica e nomeada pelo pesquisador Auguste de Saint-Hilaire (1779 – 1853) durante viagens ao sul do Brasil entre os anos de 1816 e 1822. Na classificação taxonômica atual, a planta integra a família *Aquifoliaceae* e o gênero *Ilex*, que inclui centenas de espécies (SAINT-HILAIRE, 1939; IPNI, 2020), crescendo espontaneamente em regiões de mata de Araucária e matas subtropicais, abrangendo regiões da Argentina, Paraguai, Uruguai e Brasil (ZAMPIER, 2001).

É uma planta arbórea, ombrófila, com altura variando entre 3 e 5 m de altura em cultivos. Suas folhas são alternadas, com comprimento variando de 5 a 10 cm, e largura de 3 a 5 cm. Apresenta coloração verde escura na face superior e verde clara na parte inferior (REITZ & EDWIN, 1967). Dentre as variedades existentes, a St. Hill (Figura 1) é considerada ideal para a exploração comercial (FILIP et al., 2001).

Figura 1 – Gravura de folhas e flores de *Ilex paraguariensis* St. Hil.



Fonte: Medizinal-Pflanzen, Vol. 3 (1887).

3.2 Economia e industrialização

Historicamente, a erva-mate foi responsável por um ciclo da economia brasileira, resultando no surgimento de diversas cidades na região Sul (JUNIOR e GOULART, 2019). No Paraná, ervais nativos podiam ser encontrados no Planalto de Curitiba, margens do rio Iguaçu e na comarca de Guarapuava em 1875. Os ervais encontrados no extremo oeste do estado não eram de fácil acesso aos ervateiros de Curitiba e do litoral, devido à distância e falta de estradas que pudessem ser percorridas de carroça, sendo explorados por ervateiros da Argentina e Paraguai (GERHARDT, 2013).

A emancipação política do Estado do Paraná está relacionada a evolução de negócios em diversas regiões, culminando na sua separação do Estado de São Paulo, em 1853 (VALDUGA et al., 1997). Após a separação, foi criada a primeira legislação para produção e inspeção de erva-mate, em 1854, por Zacarias de Goés e Vasconcellos, então presidente da província. Adulterações do produto, bem como problemas no cuidado e armazenagem, prejudicavam em relação a concorrência da erva paraguaia e das missões rio-grandenses; assim, o “Regulamento da Herva Mate” buscava impedir a falsificação do produto e estabelecer parâmetros para a qualidade da mesma (GERHARDT, 2013).

O Paraná destacou-se pela introdução de tecnologia no processamento, durante a segunda metade do século XIX, enquanto houveram poucas alterações no Rio Grande do Sul até o início do século XX. Assim, a economia do estado foi sustentada pela exportação de erva-mate ao longo do século XIX, gerando os chamados “barões do mate”, proprietários de engenhos com grande influência na vida política e cultural do estado (BOGUSZEWSKI, 2007). Atualmente, no Paraná, a cadeia do mate envolve aproximadamente 100 mil pessoas, em 136 cidades (PARANÁ, 2019).

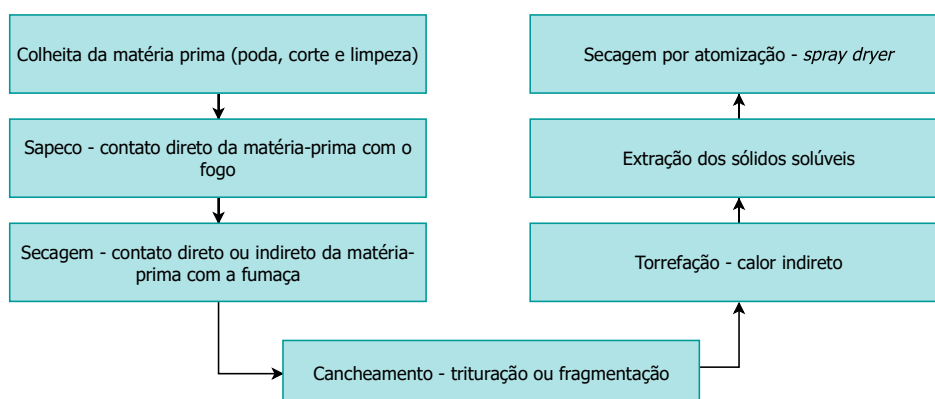
O Brasil é o maior produtor mundial de erva-mate, com importância particular nos estados da região Sul. Em pequenas e médias propriedades rurais, há o desenvolvimento de cultivares melhorados e introdução de mecanização, como parte do processo de produção (RIO GRANDE DO SUL, 2019). Entre os anos de 2016-2018, o estado do Rio Grande do Sul (RS) foi o maior produtor médio de folhas verdes de erva-mate, com produção média de 277.371 toneladas por ano, seguido do estado do Paraná (PR) (231.521 toneladas/ano) e do estado de Santa Catarina (SC) (88.853 toneladas/ano) (RIO GRANDE DO SUL, 2019).

O Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA, fornece diferentes tabelas com indicativos de produção, área colhida/área plantada e extração vegetal. Referente a produção via extração vegetal para o ano de 2020, constata-se que o estado do PR foi responsável pela produção de 373,251 toneladas, seguido do estado de SC com 27,108 ton e do RS, com 26,611 ton (IBGE, 2020^a). Referente a área plantada, e nela tem-se como maior produtor o estado do PR, com 29,876 ha de área colhida e 228,382 ton de erva-mate em folha verde colhidas, além de produtividade média de 7,644 kg·ha⁻¹, abaixo do rendimento do RS. Esta produção corresponde a 43,40% da produção em área plantada do ano de 2018. (IBGE, 2020b).

3.2.1 Processamento industrial

Após ser colhida, a erva-mate passa por dois ciclos, o do cancheamento e o do beneficiamento. O ciclo do cancheamento consiste em três etapas, que se iniciam pelo sapeco (branqueamento, retirada da umidade superficial), seguido de secagem (retirada da umidade) e cancheamento (trituração), o que forma a erva-mate cancheada (MALHEIROS, 2007). Quando será utilizada para chá mate tostado, é feita a torrefação em seguida (LEPREVOST, 1987). As etapas para produção do chá mate solúvel, correspondente ao extrato de erva-mate tostado solúvel, estão descritas no fluxograma representado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma das etapas do processamento da erva-mate para formação de chá mate solúvel.



Fonte – Autoria própria (2022)

A colheita da erva-mate (safra) ocorre entre os meses de maio e setembro, concentrando-se entre junho e agosto. Retira-se cerca de 70% dos galhos e folhas de cada árvore, sendo os 30% remanescentes para manter a estrutura e acelerar a recuperação (MALHEIROS, 2007).

O sapeco é realizado junto ao fogo direto, consistindo na passagem rápida dos ramos sobre as chamas do sapecador. Quando feito de maneira rudimentar, usava-se uma fogueira específica para este fim. De maneira mecânica, utiliza-se um cilindro metálico rotativo, com temperatura média de entrada de 400 °C e saída de 65 °C, com um tempo médio de residência de 8 minutos (ESMELINDRO et al., 2002; MALHEIROS, 2007). Sua finalidade é, além da redução de umidade (cerca de 25% de redução), a inativação de algumas enzimas, causadoras da oxidação, buscando preservar cor, aroma e sabor (ISOLABELLA et al., 2010).

A secagem, quando feita de maneira rudimentar, é realizada em carijó (chamas atuam diretamente sobre a erva) ou barbaquá (recebem o calor indireto, por meio de um canal subterrâneo) (MENDES, 2005). Quando realizada de maneira mecânica, há dois tipos de secadores: rotativo e de esteira. A principal diferença entre eles está relacionada a fumaça em contato com a matéria-prima. No secador em esteira, há contato direto, e no rotativo, indireto, o que causa menos danos. Também há diferenças entre o tempo de residência e a temperatura média; no secador rotativo, o tempo médio é de 3 horas e a temperatura mantém-se entre 90 °C e 110 °C; no secador de esteira, há contato direto com a fumaça por cerca de 30 minutos, (ESMELINDRO et al., 2002).

A secagem tem como função reduzir a umidade, pois o excesso de água pode levar à degradação enzimática dos constituintes nutricionais e químicos, além da deterioração microbológica (PARANÁ, 2000 *apud* MALHEIROS, 2007). Ao fim, as folhas apresentam cerca de 3% de umidade (ISOLABELLA et al., 2010).

O cancheamento consiste na trituração da erva-mate após a secagem, que é peneirada e então denominada erva-mate cacheada. Em seguida, pode ser utilizada como matéria-prima para produção de chás ou passar pelo processo de soque, para ser utilizada em chimarrão (ESMELINDRO et al., 2002).

No ciclo do beneficiamento, a erva-mate cancheada é peneirada e misturada em diferentes proporções de folhas e palitos, sendo armazenada em seguida quando é

destinada ao mercado interno. Se for utilizada para chimarrão, é moída em moinho de facas ou soque, para que a granulometria seja reduzida (VALDUGA et al., 2003).

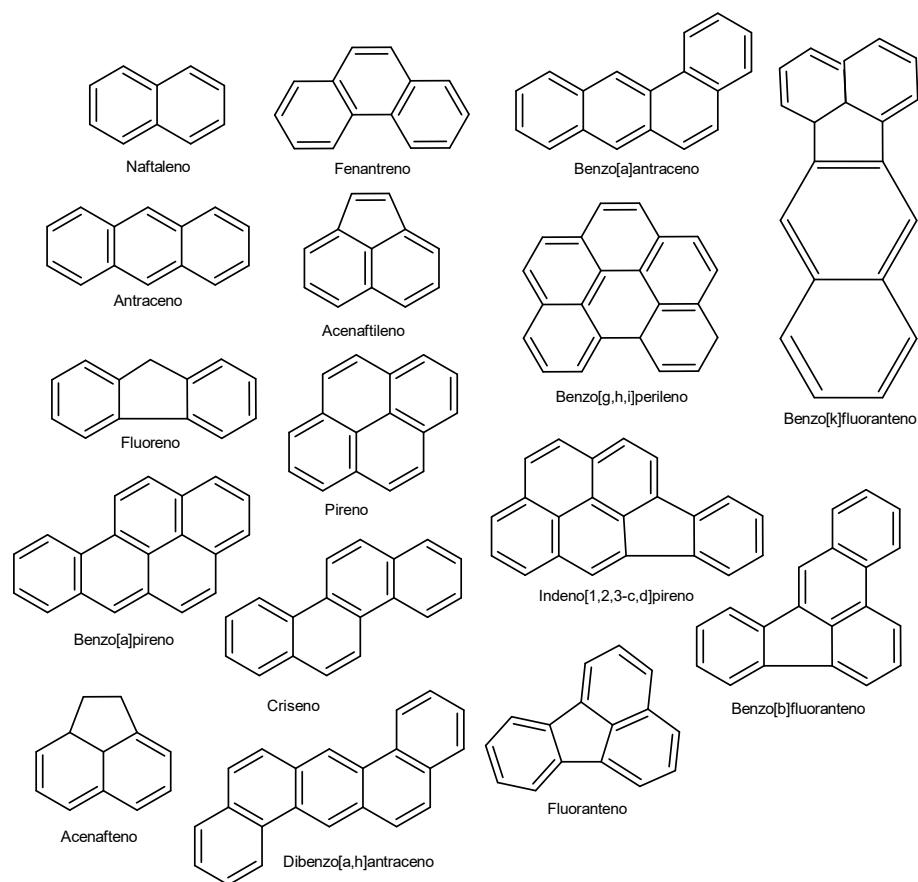
Para que o chá mate seja fabricado, é feita a tostagem (torrefação) da matéria-prima, utilizando o calor indireto de maneira semelhante à do café. O aumento da temperatura leva a redução de umidade, desenvolvimento de aroma característico e alteração da cor das folhas, de verde para marrom (LEPREVOST, 1987). Em seguida, para obtenção do chá mate tostado solúvel, ocorre a extração dos sólidos solúveis com água quente, seguido da secagem em *spray dryer*. Quando busca-se obter o mate verde solúvel, os sólidos solúveis são extraídos da erva-mate verde triturada e tamisada (BERTÉ, 2011).

Durante o sapeco, a fumaça provinda da combustão incompleta da lenha carrega compostos que são incorporados na erva-mate, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (ZUIN et al., 2005). Gerados durante a combustão natural de material orgânico (EUROPEAN COMMISSION, 2002), estes compostos são um grupo complexo, formados por dois ou mais anéis aromáticos, e também podem ser formados em alimentos que são preparados fritos, grelhados, tostados e assados (utilizando gás de cozinha ou churrasqueira) (ROSE et al., 2015), além da secagem e defumagem (ABDEL-SHAFY E MANSOUR, 2016). Na Figura 3, encontram-se as estruturas dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que prefiguram na lista de contaminantes de prioridade estabelecidos conforme a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA).

De acordo com Camargo e Toledo (2002), existem quatro fontes para a contaminação de HPAs em alimentos e bebidas: fontes naturais (queimadas em florestas, processos geoquímicos); poluição ambiental (tráfego, sistemas de aquecimento, atividades industriais, vazamentos de óleo); processamento (defumação, secagem direta com madeira, torrefação) e materiais de embalagem.

Acredita-se que o mecanismo de formação dos HPAs envolva os processos de pirólise, onde compostos orgânicos são parcialmente quebrados em fragmentos instáveis, em temperaturas altas (300 – 800 °C) com baixa quantidade de oxigênio, e pirossíntese, onde estes fragmentos são recombinados formando HPAs maiores e mais estáveis (MORET E CONTE, 2000; SIMONEIT, 2002). A formação de HPAs pode ocorrer entre 100 e 150 °C, mas requer maior tempo de aquecimento e resulta em hidrocarbonetos alquilados (SIMONEIT, 2002).

Figura 3 – Estrutura química de 16 HPAs.



Fonte: Autoria própria (2022), adaptado de National Institute of Standards and Technology (2022).

Plantas podem absorver HPAs do solo através das raízes, e a partir disto contaminar as demais partes da planta. A taxa de contaminação é dependente da concentração, solubilidade em água, tipo de solo e estado físico-químico (BEYER et al., 2010). Ar poluído com poeira e partículas que contém grandes quantidades de HPAs pode contaminar plantas durante seu crescimento, e essa contaminação superficial pode ser transferida para o produto final (MORET E CONTE, 2000), além das partículas poderem ser disseminadas de sua fonte para longas distâncias, como descrito por diversos pesquisadores (SIMONEIT, 2002).

Vários HPAs fazem parte de uma classe de poluentes persistentes, com potencial tóxico e características como alta hidrofobicidade, baixa reatividade e tendência de se acumular em organismos vivos, sendo um dos principais agentes cancerígenos (NABECHIMA, 2010).

No estudo de Vieira et al. (2010), buscou-se avaliar o conteúdo de HPAs ao longo do processamento da erva-mate; a concentração total de HPAs em folhas *in natura*, após o sapeco e após a secagem variaram de 443 a 593 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 5336 a 6095 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e 7614 a 9001 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. O benzo[a]pireno (BAP), considerado o HPA mais carcinogênico pela Agência Americana de Proteção Ambiental, foi encontrado com concentrações variando de 20,6 a 54,7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ após a secagem, sendo que a incorporação dos HPAs ocorre em maioria na etapa do sapeco e, durante a secagem, há incorporação do BAP (VIEIRA et al., 2010). Camargo e Toledo (2002) obtiveram resultados indicando que a erva-mate se encontra contaminada com HPAs em níveis de 0,70 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, mas que estes compostos são pouco extraídos para o chá durante o processo de infusão.

Atualmente, a legislação brasileira não estabelece limite máximo de contaminação por HPAs na maioria dos alimentos (tanto através do Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA). Contudo, há RDCs (Resolução da Diretoria Colegiada) e Portarias definindo alguns parâmetros. A RDC n° 281, de 08 de outubro de 2003, define que óleo de bagaço e ou caroço de oliva devem apresentar laudo comprovando quantidade de alfa-benzopireno abaixo de 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, sendo este o limite de tolerância (ANVISA, 2003). A Portaria n° 518, de 25 de março de 2004 define que a quantidade máxima de benzo[a]pireno em água é de 0,7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004).

A RDC n° 105, de 31 de maio de 2001, acerca de tabaco e derivados, classifica as substâncias encontradas na fumaça entre reconhecidamente, provavelmente e potencialmente cancerígenas para humanos. Dentre estas substâncias, encontram-se os seguintes HPAs: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno e dibenzo[a,h]antraceno como provavelmente cancerígeno para humanos; e benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,i]pireno e dibenzo[a,l]pireno como possivelmente cancerígeno para humanos (ANVISA, 2001).

A União Europeia, por meio da EC n° 1881/2006, definiu valores máximos de contaminantes em alimentos, possuindo uma legislação bastante completa e fundamentada na ECC n° 315/1993; o benzo[a]pireno é o único HPA listado nela, com nível máximo variando entre 1,0 e 10,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ em base úmida, a depender do alimento (European Commission Regulation, 2006). A EC n° 835/2011 trouxe emendas a essa regulamentação, definindo o máximo de benzo(a)pireno e da soma

de benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno e criseno permitidos, além de definir a partir de qual data esta quantidade seria reduzida (European Commission Regulation, 2011). A EC nº 1255/2020 também adicionou emendas a regulamentação, definindo que, para alimentos de origem vegetal em pó para a preparação de bebidas, salvo duas exceções, é de 10,0 µg·kg⁻¹ para benzo[a]pireno, e de 50,0 µg·kg⁻¹ para a soma dos já referidos HPAs (European Commission Regulation, 2020).

O sapeco também pode levar a mudanças na composição da erva-mate, por meio da oxidação, que gera alterações na cor e sabor do produto. Portanto, o sapeco deve ser realizado logo após a colheita, de maneira que as enzimas responsáveis pela oxidação (peroxidase e polifenoloxidase) sejam inativadas, para que o produto não fique amarronzado (ESMELINDRO et al., 2002). Contudo, é possível que alterações ocorram durante o armazenamento, devido a degradação da clorofila e maturação do produto, levando a tonalidades amareladas.

O produto maturado é preferido por consumidores chilenos e uruguaios, enquanto o consumidor brasileiro tende a priorizar o produto verde. Para que se obtenham as características de um produto maturado, a erva-mate é armazenada entre seis meses e um ano, para que obtenha cor e sabor (VALDUGA et al., 2003; ISOLABELLA et al., 2010). A cor é definida por um guia que vai do amarelo ao verde (Figura 4).

O armazenamento, etapa onde busca-se a formação de componentes aromáticos e transformação da cor, não é apreciado pelo consumidor brasileiro, sendo, contudo, uma exigência do consumidor uruguaio. Durante este período de estacionamento, a concentração de ácido cafeico aumenta, sendo possível pela liberação do mesmo por hidrólise de derivados cafeoilquínicos; rutina e ácido 5-cafeoilquínico também sofrem variações, sendo possível que as alterações de cor e sabor se devam a isso (DUTRA et al, 2010).

Figura 4 – Escala de cores para erva-mate.

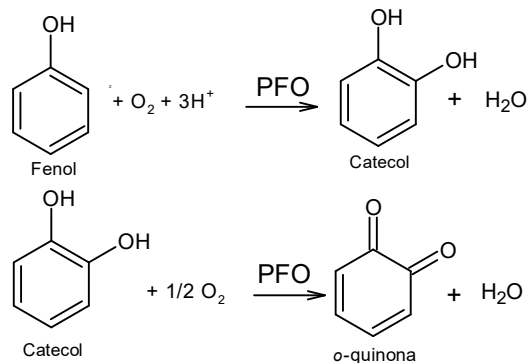


Fonte – Mate In Box (2019).

A oxidação do produto é causada por enzimas (catalisadores biológicos), cuja natureza é geralmente proteica. O centro ativo da enzima é responsável pela atividade biológica, sendo constituído majoritariamente por apoenzima e cofator (resíduo de aminoácido da cadeia proteica e grupo não-proteico, que pode ser íon metálico ou coenzima, respectivamente) (LEHNINGER, NELSON e COX, 1995). As enzimas peroxidase e polifenoloxidase são as principais causadoras do escurecimento do produto (ESMELINDRO et al., 2002), que é indesejado.

A polifenoloxidase (EC 1.14.18.1) é uma enzima sintetizada em tecidos em desenvolvimento e estocada no cloroplasto, e contém Cu^{2+} em seu centro ativo (VAN GELDER et al., 1997). Ela catalisa duas reações que envolvem oxigênio molecular, a atividade cresolase (hidroxilação dos monofenóis para *o*-difenois) e atividade catecolase (oxidação dos *o*-difenois para *o*-quinonas), conforme demonstrado na Figura 5. O escurecimento enzimático ocorre devido a polimerização das *o*-quinonas quando vegetais e frutas são expostos ao ar, o que origina as melanoidinas (FATIBELLO-FILHO E VIEIRA, 2002).

Figura 5 – Reação da oxidação de fenol a *o*-quinona pela ação da enzima polifenoloxidase.



Fonte – Autoria própria (2019), adaptado de Fatibello-Filho e Vieira (2002).

As peroxidases (EC 1.11.1.7) utilizam peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para catalisar a oxidação de compostos inorgânicos e orgânicos como monofenóis, difenois, polifenóis e aminofenóis (FATIBELLO-FILHO E VIEIRA, 2002). Este tipo de enzima não necessita de cofatores como NADH ou NADPH para catalisar as reações (SANTOS, 2003). Ela possui capacidade de causar mudanças na cor e textura, bem como redução do valor nutricional; por outro lado, quando o escurecimento é

desejável, esta enzima apresenta aplicações na indústria alimentícia (DUARTE-VÁZQUEZ et al., 2002).

3.3 Características físico-químicas

3.3.1 Composição

A composição da erva-mate inclui ácidos fenólicos, alcaloides, aminoácidos, compostos nitrogenados, antocianinas, flavonoides, terpenos, carotenoides, álcoois e vitaminas (RIVELLI, 2007). Além disso, Da Croce (2002) indica como principais constituintes água, celulose, gomas, dextrina, mucilagem, glicose, pentose, substâncias graxas e outros.

A mesma pode variar largamente, em termos de umidade e quantidade de cafeína, de acordo com o local e a época da colheita (Da CROCE, 2002). O mesmo encontrou, em determinada temperatura, umidade média (água e substâncias voláteis) em folhas cancheadas, de 6,02%, com resíduo mineral fixo de 5,02%. No estudo de Esmelindro et al. (2002), foi encontrado 10,84% de lipídios e 1,74% de nitrogênio (proteínas).

A erva-mate é considerada fonte de alcaloides (cafeína e teobromina), ácidos fenólicos (especialmente de ácido clorogênico, cafeico e derivados), flavonoides (rutina, quercetina e canferol) e saponinas, sendo estes compostos associados a benefícios para a saúde (DARTORA et al., 2011). Também podem ser encontradas diversas vitaminas, como B1 (tiamina), B2 (riboflavina), B5 (ácido pantotênico), C e E (RIVELLI, 2007).

Cafeína e o teobromina são usualmente chamados de alcaloides purínicos, derivados metilados de xantinas, solúveis em água e comumente encontrados associados em algumas plantas com propriedades estimulantes (DEWICK, 2002). Suas estruturas encontram-se na Figura 6.

Dentre as metilxantinas encontradas, a cafeína é encontrada em maior concentração, correspondendo, em base seca, a entre 1% e 2%, seguida de teobromina, com 0.3% a 0.5% em base seca (BARCELOUX, 2012 *apud* VALDUGA et al., 2019). A quantidade de cafeína é influenciada diretamente pela época do ano em

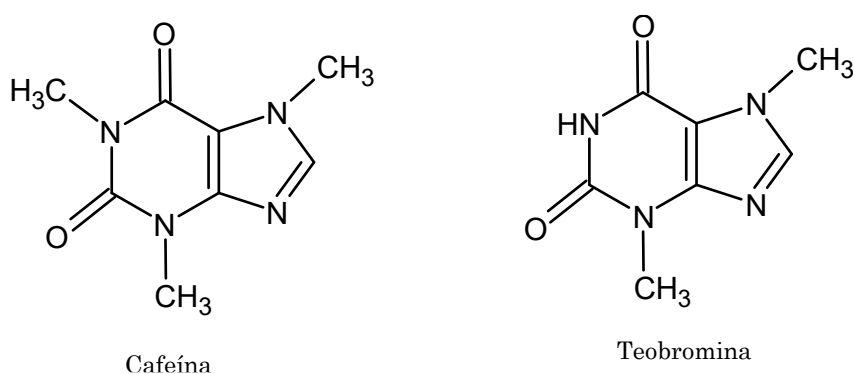
que ocorre a colheita, conforme o estudo de Da Croce (2000). Nele, observou-se oscilações de $0,35 \text{ g}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ a $1,0 \text{ g}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ sobre o teor de cafeína, sendo esta diferença bastante significativa, e observando que entre setembro e dezembro foram encontradas as menores concentrações.

O teor de cafeína e teobromina é maior em folhas submetidas ao processo de sapeco que em folhas verdes, contudo, há diminuição durante o processo de secagem, seguido de constância durante o envelhecimento (ISOLABELLA et al., 2010). Este aumento pode ocorrer devido às reações de degradação dos ácidos nucleicos durante o sapeco, onde são liberados e utilizados como purina na biossíntese da cafeína (RIBEIRO, 2016).

A extração destes compostos é dependente de sua solubilidade perante os solventes utilizados. Gnoatto et al. (2007) obtiveram bons resultados na extração com água quente em material vegetal sem tratamento prévio, mas os melhores resultados para ambas as moléculas foram obtidos com acidificação e decocção, devido a provável protonação e conseqüente aumento da solubilidade de ambas.

A ingestão de cafeína apresenta vários efeitos fisiológicos no organismo, como efeito estimulante, efeito diurético e dependência química. Também causa aumento da taxa metabólica e relaxamento da musculatura lisa dos brônquios, trato gastrointestinal e de algumas partes do sistema vascular (BRENELLI, 2003).

Figura 6 – Estrutura química de cafeína (1,3,7 trimetilxantina) e de teobromina (3,7 dimetilxantina).



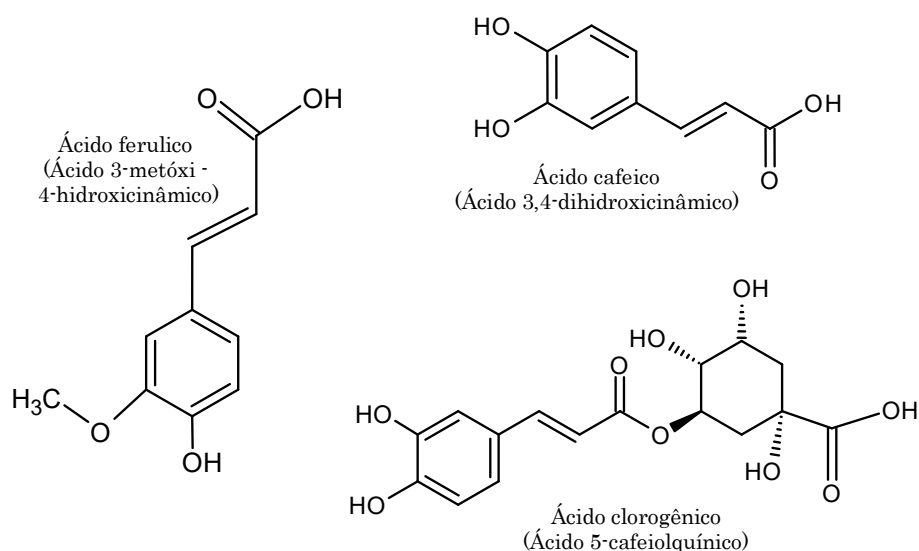
Fonte – Autoria própria (2019).

Compostos fenólicos têm sua origem no metabolismo especializado das plantas, formados em condições de estresse. Caracterizam-se por possuírem uma (ou mais) hidroxila(s) ligada a um anel aromático, e, devido a esta estrutura, apresentam várias

funções. Dentre os fenólicos presentes nas plantas, destacam-se os ácidos fenólicos, flavonoides e cumarinas (ANGELO & JORGE, 2007). Eles se incluem na categoria de interruptores de radicais livres, eficientes para prevenir a autoxidação. Nos alimentos, são responsáveis por cor, aroma e estabilidade oxidativa. (ANGELO, 2007).

O Ministério da Saúde, por meio da Secretaria de Segurança Sanitária, define antioxidante como substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos (BRASIL, 1997). De maneira geral, isso ocorre em produtos graxos, pois há produção de peróxidos em presença de oxigênio pelas cadeias de ácidos graxos. Isto gera carboxilados de baixo peso molecular, que são responsáveis pelos odores do processo de rancidez (EVANGELISTA, 2009). Dentre os ácidos fenólicos presentes na erva-mate, que correspondem a cerca de 90% do total de compostos fenólicos identificados, destacam-se os ácidos 3-cafeoilquínico, 4-cafeoilquínico e 5-cafeoilquínico, além dos ácidos p-cumárico, cafeico, ferúlico e sinapínico, além de outros derivados do ácido hidroxicinâmico (MATEOS et al., 2018); 42 derivados do ácido clorogênico foram detectados e caracterizados por Jaiswal et al. (2010). As estruturas dos ácidos cafeico, clorogênico e ferúlico encontram-se na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura química de ácidos cafeico, clorogênico e ferúlico.



Fonte: Autoria própria (2021), adaptado de Gugliucci et al. (2009) e Mancuso e Santangelo (2014).

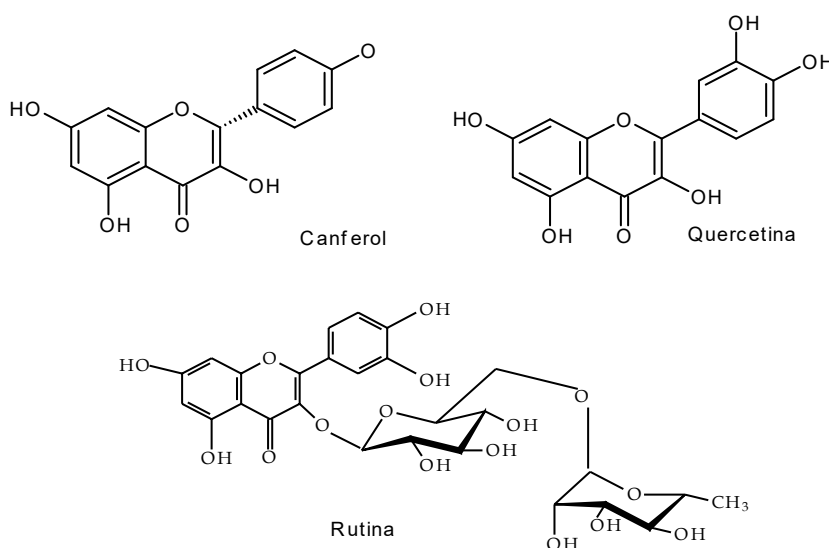
Estruturalmente, o ácido clorogênico é formado pelos ácidos cafeico e L-quinicos (ácido 5-O-cafeoilquínico), e seus isômeros incluem ácido 3-O-cafeoilquínico e 4-O-

cafeoilquínico (BUTIUK et al., 2016). Sua presença está associada à prevenção e combate de doenças coronárias, bem como a inibição de substâncias carcinogênicas e mutagênicas e proteção das lipoproteínas de baixa densidade contra oxidação (RIBEIRO, 2016).

O ácido cafeico (ácido 3,4- dihidroxicinâmico) encontra-se entre os derivados do ácido hidroxicinâmico, e foi identificado como um antioxidante potente (GÜLÇİN, 2006). Gugliucci et al. (2009) buscaram avaliar o efeito de ácido cafeico, ácido 5-cafeoilquínico e ácido oleoico como antiglicantes presentes em erva-mate. O ácido ferúlico (ácido 3-metóxi-4-hidroxicinâmico) também é um potente antioxidante, além de auxiliar no aumento da resposta ao estresse celular no organismo, por meio da regulação positiva de sistemas citoprotetores (MANCUSO, SANTANGELO, 2014).

Flavonoides são polifenóis cuja estrutura básica consiste em um núcleo com 15 átomos arranjados em dois anéis fenólicos e um pirano acoplado a um anel fenólico (DI CARLO et al., 1999). Em erva-mate, flavonoides correspondem a cerca de 10% do conteúdo total de polifenóis, sendo os principais rutina, quercetina e canferol (Figura 8). A rutina corresponde a 80% da quantidade de flavonoides, seguida por canferol (MATEOS et al., 2018).

Figura 8 – Estrutura química de canferol, rutina e quercetina.



Fonte – Autoria própria (2022).

3.4 Microencapsulação

A microencapsulação é uma técnica eficiente para um material (agente ativo) ser encapsulado fisicamente por outro (agente encapsulante ou material de parede), prevenindo oxidação e deterioração (SARAVACOS et al., 2011). O principal objetivo é a proteção do material de condições adversas, como luz, umidade e oxigênio, assim contribuindo para o aumento da vida de prateleira do produto e promovendo liberação controlada do encapsulado (MAHDAVI et al., 2016).

A microencapsulação se baseia na idealização do modelo celular, onde o núcleo é envolvido por uma membrana semipermeável, cuja função é protegê-lo do meio externo e controlar a entrada e saída de substâncias da célula (RÉ, 2006). De acordo com Fuchs et al. (2006), a barreira deve ser formada por materiais que criem uma rede com propriedades hidrofóbicas e/ou hidrofílicas.

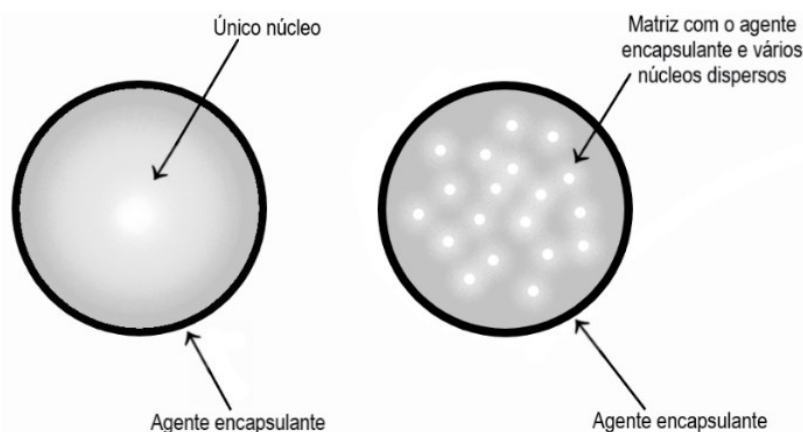
A liberação controlada (prolongada) do material interno da micropartícula pode ser viabilizada pela microencapsulação, havendo liberação contínua do material de interesse por certo tempo (DIXIT, DUTT MAURYA e PSSAGAR, 2013). Quão eficiente a liberação controlada será depende da estrutura e da composição da parede, bem como condições de produção e aplicação, que incluem pH, umidade, pressão e temperatura (FUCHS et al., 2006).

Na indústria alimentícia, procura-se revestir um material com um agente encapsulante comestível, para modificar e melhorar aparência e propriedades de substâncias, além de diminuir as perdas sensoriais e nutricionais para o ambiente, mascarar sabores indesejáveis, melhorar a solubilidade, controlar a liberação e aumentar o tempo de armazenamento das substâncias encapsuladas (AZEREDO, 2005; KUANG et al., 2010). Diversas moléculas ativas presentes nos alimentos estão na forma de óleos e aromas, que podem oxidar facilmente, tornando a encapsulação uma alternativa para proteger estes materiais (FUCHS et al., 2006). Logo, o método escolhido deve ser simples, reproduzível, rápido e fácil de ser aplicado em escala industrial (SILVA et al., 2003).

As microcápsulas são caracterizadas fisicamente pela forma esférica e aspecto sólido, onde diferentes grupos podem ser visualizados, sendo que os mais comuns estão representados na Figura 9; microcápsulas mononucleares tem o material ativo concentrado próximo ao centro, rodeado pelo agente encapsulante, e multinucleares,

onde há formação de uma rede tridimensional entre encapsulante e material ativo, que pode estar adsorvido, incorporado ou ligado de forma covalente (FANG e BHANDARI, 2010). Assim, o método deve ser empregado conforme a aplicação desejada para a micropartícula.

Figura 9 - Representação da estrutura das microcápsulas mononucleares e multinucleares.



Fonte: Autoria própria (2019), adaptado de Burgain et al. (2011).

Os métodos de microencapsulação podem ser divididos em três grupos (SOHAIL et al., 2011), sendo eles:

- Físico-químicos: coacervação simples ou complexa (separação de fase aquosa); evaporação/emulsão do solvente; envolvimento lisossômico;
- Físicos: *spray drying* (secagem por atomização), *spray chilling*, *spray coating*, gelificação iônica, leite fluidizado, co-cristalização, liofilização;
- Químicos: polimerização interfacial, inclusão molecular.

3.4.1 Secagem por atomização

A secagem por atomização é a transformação de soluções (ou suspensões) em partículas secas, a partir da secagem em ar quente, cujas características específicas são definidas por sua formulação; é utilizada quando o composto bioativo é envolvido por uma matriz protetora (ALVES, 2014; RÉ, 2006). Usualmente, esse tipo de secagem é empregue pela indústria de alimentos por promover estabilidade microbiológica, evitar a possibilidade de haver degradação química e biológica e obter

algumas propriedades específicas, como solubilidade instantânea (ALVES, 2014; GHARSALLAOUI et al., 2007). Para avaliar a estabilidade de armazenamento (de pós), umidade, atividade de água e higroscopicidade são parâmetros essenciais, enquanto solubilidade e dissolubilidade são relacionadas a reconstituição (TONON et al., 2008).

Para a secagem, partículas são aspergidas pelo atomizador na câmara de secagem, entrando em contato com o ar de secagem e criando névoa. O solvente evapora instantaneamente, modificando a solução para partículas sólidas, recolhidas pelo separador que as mantém em movimento e separando-as do ar de exaustão (ALVES, 2014).

De acordo com Tonon et al. (2009a), características finais do produto obtido em atomizador serão afetadas por algumas variáveis, sendo elas concentração, vazão mássica, temperatura, velocidade, pressão do ar de secagem, temperatura do ar de entrada e saída e características físico-químicas da solução. Além disso, estas características vão ser influenciadas também pelo agente encapsulante utilizado.

3.4.2 Agentes encapsulantes

A escolha do material de parede influencia a qualidade do produto diretamente, pois reflete na estabilidade e eficiência de encapsulação (ZHAO e TANG, 2016). Portanto, é necessário selecionar o material de parede adequado, pois o mesmo exerce grande influência na estabilidade do produto; alguns aspectos básicos devem ser considerados ao desenvolver sistemas microencapsulados, como estabilidade do material a ser encapsulado, características do encapsulante e processo de microencapsulação (ALVES, 2014).

O uso de diferentes agentes encapsulantes pode resultar em diferentes propriedades físico-químicas, a depender das características de cada agente (IDHAM et al., 2010, *apud* MAHDAVI et al., 2016). Os agentes encapsulantes mais estudados no método de spray drying são biopolímeros derivados de gomas naturais, gelatinas, derivados de leite e maltodextrina (GHARSALLAOUI et al., 2007).

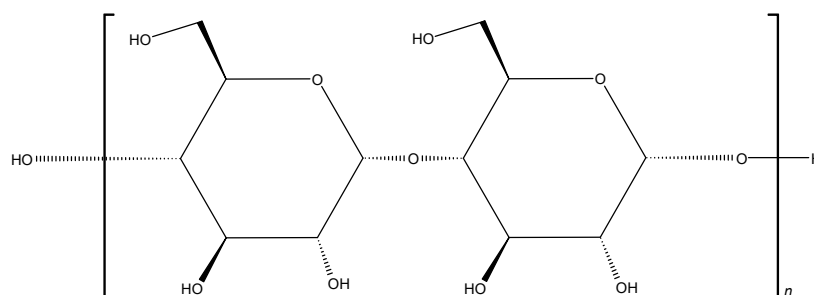
Um bom agente encapsulante deve apresentar molhabilidade e dispersão eficaz, baixa viscosidade em altas concentrações de sólidos, ser bom emulsificante ou

dispersante para estabilizar o material do núcleo, ter baixa higroscopicidade para melhor manipulação, máxima proteção do núcleo contra condições como luz, pH e oxigênio, boas propriedades de formação de filme e ausência de sabor ou odor desagradável, bem como baixo custo; resistência para manutenção das funções de proteção e liberação das substâncias é necessário para viabilidade até a aplicação da micropartícula (TANG E LI, 2013; MOREIRA, 2007; ALVES, 2014),

Maltodextrinas apresentam alta solubilidade em água, baixa viscosidade, ausência de cor e baixa quantidade de açúcares, portanto usualmente são utilizadas como material de parede (ROBERT et al., 2010). São carboidratos, polímeros de glicose, geralmente obtidos pela hidrólise parcial (ácida ou enzimática) do amido de milho, apresentando em sua estrutura unidades de D-glicose unidas a ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$, tendo a fórmula geral igual a $[(C_6H_{10}O_5)_nH_2O]$; suas propriedades estão ligadas ao grau de polimerização (DP) e dextrose equivalente (DE), que indicam o nível de hidrólise do polímero de amido durante o processamento da matéria-prima (BERTÉ, 2011; FENNEMA, 2010; GHARSALLAOUI et al., 2007). A estrutura química da maltodextrina encontra-se na Figura 10.

As maltodextrinas geralmente utilizadas na indústria tem DE entre 10 e 20 (GHARSALLAOUI et al., 2007), e possuem propriedades de formação de filme, o que protege o composto ativo reduzindo a permeabilidade de oxigênio. Contudo, a baixa temperatura de transição vítrea pode levar a formação de cristais com o aumento de temperatura e conseqüentemente ruptura da integridade estrutural da matriz. Assim, pode haver liberação de ativos e degradação ou oxidação durante o armazenamento (BURATTO, 2018; ALVES, 2014).

Figura 10 - Estrutura química da maltodextrina.



Fonte: Autoria própria (2021).

Em vários estudos, é possível observar que a maltodextrina teve sucesso ao ser utilizada na microencapsulação de compostos bioativos, protegendo-os e melhorando sua estabilidade. Compostos fenólicos presentes no extrato aquoso de erva-mate apresentam características de instabilidade a luz, oxigênio e temperatura, sendo degradados por eles, o que torna a maltodextrina uma alternativa para exercer o efeito protetor necessário (NEDOVIC et al., 2011).

3.5 Glucana

β -glucanas são polissacarídeos formados por monômeros de D-glucose, unidos por ligações β -glicosídicas. Podem ser encontradas em diversas fontes naturais, como leveduras, cogumelos, bactérias, algas, cevada e aveia (ZHU et al., 2015). Ademais, apresentam uma grande variedade de atividades biológicas, como imunomodulador, anti envelhecimento e anti tumoral. Assim, atraíram atenção ao longo dos anos por suas características físicas e químicas; β -glucanas que provêm de diferentes fontes tem diferentes pesos moleculares e atividades biológicas (ZHU et al., 2016). Ainda de acordo com Zhu et al., (2016), glucanas podem apresentar ligações β -(1 \rightarrow 3), β -(1 \rightarrow 4), e β -(1 \rightarrow 6).

Glucanas são divididas em dois grupos, dependendo de sua configuração anomérica: α - e β -D-glucanas. Elas diferenciam-se na estereoquímica, onde ligações α -glucosídicas são formadas em posição axial, e ligações β -glucosídicas em posição equatorial na conformação de cadeira para carboidratos (KAGIMURA et al., 2015a). Algumas de suas características como biopolímeros dependem unicamente de sua fonte e processo de purificação (KHOURY et al., 2012).

As β -glucanas têm inúmeras propriedades físicas, dentre elas propriedades espessantes, estabilizantes, emulsificantes e gelificantes (AHMAD et al., 2012). Apresentam potencial para utilização em produtos funcionais, pela ampla gama de benefícios para a saúde. O interesse do uso de β -glucanas de cereais é derivado, em maioria, de sua aplicação como fibra dietética funcional (ZHU, 2016).

β -glucanas provenientes de cereais são polímeros de glucose que se diferenciam de outros polímeros por sua fonte e outras propriedades físico-químicas (REDMOND, FIELDER, 2006 *apud* ZHU et al., 2016); sua extração é complicada, fazendo com que o valor agregado da β -glucana proveniente de cereais seja maior que quando

proveniente de outras fontes (DAOU, ZHANG, 2012). Diversos métodos estão disponíveis para a extração e purificação de β -glucanas vindas de cereais. O método de extração apresenta efeitos na estrutura e peso molecular das β -glucanas (ZHU et al., 2015).

β -glucanas providas de bactérias são produzidas a partir de processos em várias etapas, que necessitam de crescimento em micélio, consumo de substrato e catalização de enzimas glucana-hidrolíticas em biorreator (ZHU et al., 2016).

A produção de β -glucana a partir de fungos é acompanhada pelo aumento da viscosidade, devido ao acúmulo de biopolímero e crescimento microbiano, contudo, a viabilidade da técnica é afetada pela possibilidade da β -glucana interferir na fermentação (ZHU et al., 2016).

β -glucanas têm potencial de aplicação na farmacologia e na medicina, além de nas indústrias química, cosmética e alimentar; existem possíveis aplicações na medicina veterinária (ZHU et al., 2016). Suas propriedades espessantes, aglutinantes, emulsificantes e retentoras de água são interessantes para a indústria alimentícia (ZHU et al., 2016). Diversos pesquisadores utilizaram β -glucanas como adicionais em alimentos, buscando melhorias na funcionalidade e características sensoriais.

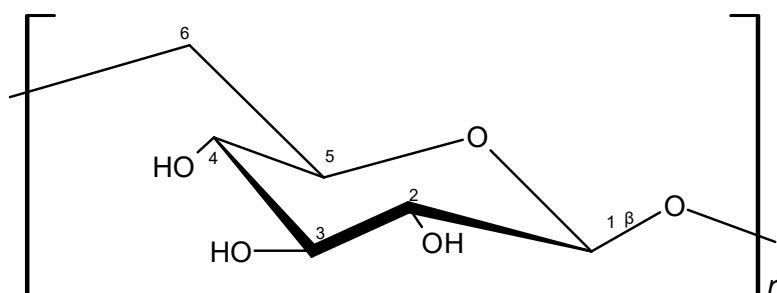
Pesquisadores adicionaram β -glucanas em diferentes alimentos, em busca da melhora de suas propriedades, tendo como exemplos Sarteshnizi et al. (2015), que utilizaram amido, amido resistente e β -glucana na otimização da formulação de salsicha prebiótica, tendo efeitos notáveis nas propriedades físicas e sensoriais; Rinaldi et al. (2015) utilizaram β -glucana e pectina em iogurte, obtendo rápida proteólise e maior proporção de aminoácidos que em iogurtes enriquecidos com amido ou sem β -glucana; Barone Lumaga et al. (2012) avaliaram a capacidade de satisfação de bebidas contendo β -glucana provinda de cevada (e conseqüentemente adoçada com sacarose por ela) pode controlar a ingestão de alimentos e gasto de energia em até 24h.

3.5.1 (1 \rightarrow 6) β -D-glucana (Lasiodiplodana)

As (1 \rightarrow 6) β -D-glucanas (Figura 11) são comumente encontradas como componentes insolúveis da parede celular de fungos como ascomicetos e

basidiomicetos (LESAGE e BUSSEY, 2006). Entretanto, uma (1→6) β-D-glucana exocelular chamada Lasiodiplodana é produzida pelo fungo *Lasiodiplodia theobromae* isolado (MMPI) (VASCONCELOS et al., 2008). Esta macromolécula é secretada no meio de cultura quando o microrganismo é cultivado em fermentação submersa, e pode ser facilmente recuperada por precipitação com etanol, sendo considerada uma extração mais econômica (CUNHA et al., 2012).

Figura 11 – Estrutura química da (1→6) β-D-glucana.



Fonte: Autoria própria (2021).

Diversas propriedades biológicas têm sido observadas nesta β-glucana, como atividade antiproliferativa em células MCF-7 de câncer de mama mediado por estresse oxidativo (CUNHA et al., 2012; QUEIROZ et al., 2012), atividade hipocolesterolêmica (TÚRMINA et al., 2012), antioxidante e antimicrobiana quando sulfatada (CALEGARI et al., 2019), efeito protetor do DNA contra danos e inflamação induzida pela droga anticarcinogênica doxorubicina.

No organismo humano, os efeitos das β-glucanas são dependentes da estrutura da molécula e de sua fonte de obtenção. Ensaios clínicos indicaram a segurança de consumo e fortalecimento do sistema imunológico de humanos que consumiram β-glucanas insolúveis provenientes da parede celular de leveduras (STIER; EBBESKOTTE; GRUENWALD, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Obtenção do chá-mate

A amostra de chá mate tostado, utilizada para a extração dos sólidos solúveis, foi doada por uma empresa sediada no município de Chopinzinho, Paraná. O referido chá é produzido de forma orgânica, com plantação localizada no município Chopinzinho – Paraná. O beneficiamento do produto consiste em um processo diferenciado do tradicionalmente empregado, onde é utilizado tempo de residência alto e temperatura de sapeco baixa (de 80 °C e 160 °C), seguido da etapa de secagem (50 °C, de 8 a 12h), cancheamento e tostagem. Para o processo de sapeco e secagem, a empresa utiliza apenas madeiras brancas, como bracatinga, eucalipto e madeiras provenientes do manejo de árvores no erval. A extração dos sólidos solúveis para utilização na microencapsulação ocorreu em laboratório, utilizando 1 parte de chá para 10 de água (1:10 p:v), sendo a mistura aquecida até 95 °C e mantida em fervura por 1h e 30 min, seguida de agitação em shaker a 150 rpm até o resfriamento e coada em peneira e musseline para separação dos sólidos insolúveis. A quantificação de sólidos solúveis foi realizada de acordo com o item 0.

4.1.2 Obtenção dos Agentes Encapsulantes

Foi utilizada maltodextrina P.A. da marca Êxodo Científica, obtida comercialmente.

A (1→6) β-D-glucana (Lasiodiplodana) foi produzida por processo fermentativo em laboratório pelo fungo ascomiceto *Lasiodiplodia theobromae* MMPI de acordo com Cunha et al. (2012). Para a inoculação do fungo, uma porção de micélio fúngico de uma cultura estoque de *Lasiodiplodia theobromae* MMPI foi transferido para placas de Petri contendo ágar *saboraud*, que foram incubadas por 72 horas em estufa bacteriológica. Em seguida, o micélio fúngico foi transferido para frascos Erlenmeyer

contendo 100 mL de Meio de Sais Minerais de Vogel – MMV (VOGUEL, 1956) e glicose na concentração de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e incubados a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação de 150 RPM por 48 horas. A cultura foi centrifugada e os pellets de biomassa homogeneizados e ressuspendidos para obtenção de um inóculo padronizado (CUNHA et al., 2012).

A lasiodiplodana foi produzida via cultivo submerso utilizado frascos Erlenmeyer de 250 mL e de 1 L, em *shaker*. Foram utilizados volumes de trabalho de 150 mL e de 500 mL, com meio de fermentação de MMV (VOGUEL, 1956) e $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de glicose (volumes de trabalho de 135 e 485 mL), e 10% (v/v) de inóculo padronizado. Após 72 horas de incubação a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ com agitação de 150 RPM, o meio de cultivo foi separado da biomassa celular via filtração e a lasiodiplodana foi precipitada do caldo com 3 volumes de etanol a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, pela noite. A lasiodiplodana precipitada foi novamente solubilizada em água destilada a temperatura ambiente e submetida a dialise por cinco dias (com duas trocas diárias de água) (CUNHA et al., 2012). Ao final, o material dialisado foi auto clavado por 20 minutos entre 120 e $127 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1,0$ e $1,5 \text{ bar}$, e armazenado em frasco âmbar para congelamento, com uma porção separada para liofilização, seguida de das análises de espectroscopia no infravermelho e análise térmica (itens 4.2.4 e 4.2.11).

4.1.3 Microencapsulação por *spray-dryer* (Secagem por Atomização)

Foi utilizada condição otimizada por Berté (2011), com maltodextrina na concentração de 15%. Portanto, definiu-se 15% de maltodextrina, seguindo a condição otimizada, para as concentrações de 0,0% (CML0), 0,5% (CML1), 0,875% (CML2) e 1,25% (CML3) de lasiodiplodana (LAS) (definidas via experiência prévia do grupo de pesquisa). As amostras foram misturadas, homogeneizadas em Ultraturrax® a 19500 rpm e acondicionadas em frascos escuros na geladeira, até o momento da secagem.

A atomização das diferentes soluções foi adaptada de Negrão-Murakami et al. (2017), para atender as especificações do equipamento utilizado. Foi conduzida em um *spray dryer* modelo LM-MSD 1.0 (LabMaq). As condições operacionais de secagem foram temperatura do ar de entrada $150 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e de saída $65 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, com pressão de 4,5 bar, fluxo de ar ambiente de secagem de $35 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, fluxo de

alimentação de $650 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ e bico atomizador de 1,2 mm, mantendo as soluções a temperatura ambiente e agitadas em agitador magnético durante a alimentação. As soluções com LAS foram mantidas a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante antes da alimentação, para garantir a homogeneização da mistura.

4.2 Métodos

4.2.1 Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

4.2.1.1 Extração de HPAs

Foi utilizado o método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), descrito por Ramalhosa et al. (2009) com alterações. 0,5 g da amostra foram extraídos com 4 mL de acetonitrila grau cromatográfico em vortex por 5 min. Em seguida, foi empregada partição, adicionando 2 g de Na_2SO_4 e 1 g de CH_3COONa (seco em estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por quatro horas, pois o reagente era hidratado e foi necessário eliminar todas as moléculas de água para uso do cromatógrafo a gás), com agitação em vortex novamente, por 3 min, e centrifugação por 20 min a 5000 rpm. O sobrenadante foi separado e foi feito o processo de limpeza com adição de 150 mg de Na_2SO_4 e 100 mg de resina PSA (primary secondary amine) e agitação em vortex por 3 min. Em seguida, foi realizada a filtração, em filtro *milipore* $0,45 \mu\text{m}$ e as amostras foram armazenadas em geladeira, protegidas da luz, até o momento da análise.

4.2.1.2 Cromatografia Gasosa para Identificação e Quantificação de HPAs

Foi utilizada a metodologia de Anyakora et al. (2005), com modificações para melhor adaptação do método ao cromatógrafo utilizado. Foi empregado Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização de Chama (CG-DIC), da marca Shimadzu, modelo GC-2010, com auto injetor AOC-20i. Foi utilizada coluna tipo capilar ($0,25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ e $0,25 \mu\text{m}$) contendo 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano.

A temperatura inicial de forno foi de 80 °C, mantida por 1 minuto, com temperatura programada até 200°C na taxa de 25 °C·min⁻¹ e aquecimento até a temperatura final de 325 °C numa taxa de 8,0 °C·min⁻¹, onde foi mantida por 6 min, com tempo total de corrida de 33,43 min. O volume de injeção das amostras foi de 2µL no modo *splitless* e foi utilizado hélio como gás de arraste numa taxa de 1,2 mL·min⁻¹. A temperatura do injetor e da linha de transferência foi mantida em 330 °C.

Para a identificação e quantificação nas amostras, foi utilizado padrão analítico de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ciclohexano, contendo naftaleno (NAP), acenafteno (ACN), acenaftileno (ACL), fluoreno (FLN), fenantreno (PHN), antraceno (AN), fluoranteno (FLT), pireno (PYR), benzo[a]antraceno (BAA), criseno (CHY), benzo[b]fluoranteno (BFF), benzo[k]fluoranteno (BKF), benzo[a]pireno (BaP), dibenz[a,h]antraceno (DBA), benzo[g,h,i]perileno (BGP) e indeno(1,2,3-cd)pireno (ICP) (Sigma-Aldrich), na concentração de 10 µg·mL⁻¹, a partir da qual foram feitas diluições seriadas para as concentrações de 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,25 e 0,1 µg·mL⁻¹, utilizando n-hexano grau cromatográfico (Macron).

4.2.2 Avaliação da Eficiência de Encapsulação

A eficiência de encapsulação considerou a relação entre a quantidade de compostos fenólicos totais do núcleo (CFN, que foram encapsulados) e da superfície (CFS, não encapsulados) (CALEFFI, 2014). O experimento dividiu-se em extrair os compostos fenólicos da superfície e romper as micropartículas para quantificação dos compostos do núcleo, sendo a eficiência calculada pela Equação 1, de Selamat, Muhamad e Sarmidi (2009). Para a ruptura das cápsulas e extração dos compostos fenólicos do núcleo, 0,5 g de amostra foi adicionada à 15 mL de metanol 80% (v/v) acidulado com 0,1% de HCl concentrado, seguido de agitação em vortex por 2 min, sonificação por 15 min e centrifugação por 5 min a 6000 rpm (SOUZA, 2013). Para extração dos compostos fenólicos da superfície, foram dissolvidos 0,2 g de amostra em 2,0 mL de etanol 80% (v/v), seguido de agitação em vortex por 2 min e centrifugação a 6000 rpm por 2 min (CALEFFI, 2014). Em seguida as extrações, o teor de compostos fenólicos totais do sobrenadante foi quantificado de acordo com o item 0.

$$\text{Eficiência de encapsulação (\%)} = \frac{\text{CFN}-\text{CFS}}{\text{CFN}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

CFN: Conteúdo de fenólicos encapsulados no núcleo

CFS: Conteúdo de fenólicos na superfície.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas foi analisada utilizando microscópio eletrônico de varredura Hitachi 3000. As amostras foram fixadas em suporte metálico com auxílio de uma fita dupla-face de carbono, sobre a qual foi fixada uma fita de cobre, submetida a metalização sob vácuo para se tornar eletricamente condutiva. A visualização foi realizada com o aumento necessário para que as partículas sejam visíveis.

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de infravermelho das amostras encapsuladas, maltodextrina, lasiodiplodana e comerciais solúveis foram obtidos em espectrômetro Frontier (Perkin Elmer®, USA) na faixa espectral compreendida entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e número de acumulações de 16 varreduras para cada espectro, utilizando a técnica de disco de KBr, com as amostras moídas e misturadas em brometo de potássio de grau espectroscópico (1:100), sendo prensadas e resultando em uma pastilha transparente a ser analisada (IURCKEVICZ, 2019b).

4.2.5 Higroscopicidade

A determinação ocorreu de acordo com o descrito por Cai e Corke (2000). 1 g de amostra foi colocada em uma placa de Petri previamente pesada em dessecador, contendo solução saturada de NaCl (cloreto de sódio) (Alphatec) com umidade relativa de 75,3% (24,7% de NaCl), a temperatura ambiente. Após 7 dias, o peso da placa foi

determinado e a porcentagem de higroscopicidade expressa como a massa de umidade adsorvida por 100 g de massa seca da amostra durante esse tempo, conforme a Equação 2.

$$\text{Higroscopicidade \%} = [(MF - MI) - MP] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

MF= massa final da placa após 7 dias;

MI = massa inicial da placa com a amostra em pó;

MP = massa da placa.

4.2.6 Umidade

O método empregado foi baseado nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008), utilizando 2 g (ou 2 mL, quando amostra líquida) da amostra em cápsula de porcelana previamente pesada. A amostra foi deixada em estufa a 100 – 105 °C por 3 horas, resfriada em dessecador com sílica gel e pesada, com a operação sendo repetida até peso constante. A análise foi realizada em triplicata.

Para a determinação da umidade, foi utilizado o seguinte cálculo:

$$\text{Umidade em base úmida (\%)} = \frac{100 \times N}{P} \quad \text{Equação 3}$$

N= número de gramas de umidade (peso inicial da amostra- peso final).

P= número de gramas de amostra.

O resultado final é expresso pela média da porcentagem de umidade das amostras.

4.2.7 Dissolubilidade

O teste de dissolução foi realizado com a adição de 1 g de amostra em 25 mL de água destilada. As amostras foram agitadas em agitador magnético e o tempo

determinado pela completa dissolução das amostras (NUNES, 2014) com tempo de dissolução expresso em segundos. A análise foi realizada em triplicata.

4.2.8 Solubilidade

A solubilidade foi determinada segundo o método descrito por Eastman e Moore (1984) e modificado por Cano-Chauca et al. (2005), onde 1 g do pó foi adicionado em 100 mL de água destilada em um béquer, com agitação magnética por 5 minutos. A solução foi transferida para um tubo Falcon de 100 mL e centrifugada por 10 minutos a 10000 RPM. Em seguida, uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi transferida para uma placa de Petri previamente pesada e submetida a secagem em estufa com circulação de ar forçada por 3 h a 105 °C. Em seguida, as placas foram deixadas em um dessecador para resfriar até a pesagem. O cálculo utilizado para o percentual de solubilidade está descrito na Solubilidade % = $\frac{MS}{MT} \times 100$ Equação 4.

$$\text{Solubilidade \%} = \frac{MS}{MT} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

MS = massa de pó no sobrenadante após a secagem;

MT = massa de pó total na alíquota retirada.

4.2.9 Atividade de Água

A atividade de água (A_w) das amostras foi medida utilizando um Analisador de Atividade Água LabMaster.aw (Novasina), após prévia estabilização das amostras a 25 °C durante 10 minutos.

4.2.10 Colorimetria

O perfil colorimétrico das amostras foi determinado utilizando o sistema CIELab (KONICA MINOLTA modelo CR-400), onde L^* representa a luminosidade variando de

0 a 100 (preto a branco) e os parâmetros a^* e b^* são coordenadas colorimétricas, onde $-a$ = verde, $+a$ = vermelho; $-b$ = azul e $+b$ = amarelo, ambas com variação de -60 para +60. Também foram avaliados os parâmetros C^* (pureza) e h° (ângulo de tonalidade *hue*), calculados pelo equipamento a partir dos valores de a^* e b^* (Equações 6 e 7). O colorímetro foi calibrado com uma placa branca padrão ($Y = 93,50$; $x = 0,3114$; $y = 0,3190$), conforme instruções do fabricante. As leituras foram realizadas em triplicata, sob iluminante D65 e ângulo 10° . A diferença total de cor (ΔE^*) foi calculada de acordo com a equação 5.

$$\Delta E^* = \sqrt[2]{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})} \quad \text{Equação 5}$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{Equação 6}$$

$$h^\circ = a \tan (b^* / a^*) \quad \text{Equação 7}$$

4.2.11 Análise Térmica

A determinação de parâmetros térmicos das amostras foi realizada por meio de análise termogravimétrica via análise térmica diferencial (TG-DTA). A análise iniciou com a obtenção da linha base; em um foi colocada a amostra e outro, vazio, foi a referência. O sistema de aquecimento foi programado para operar de 30°C a 650°C sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de ar sintético de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de aproximadamente 5 mg, em cadinho de α -alumina, conforme descrito por Lazzarotto (2017).

4.2.12 Preparação dos Extratos Aquosos

Para a preparação dos extratos, foi utilizada a metodologia de Gómez-Juaristi et al. (2018), com modificações em relação a concentração e filtragem. Foram preparados extratos em triplicata na concentração de 5000 ppm ($5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), utilizando água destilada em ponto de ebulição, deixado descansar por 5 minutos, seguido de

filtração com papel filtro e transferência para frascos cobertos de papel alumínio e armazenados em geladeira até o momento da análise, sendo a mesma realizada no dia seguinte. Quando necessário, os extratos foram diluídos no momento da análise. Estes extratos serão utilizados nas análises dos itens 0, 0, 0, 0, 0 e 0.

4.2.13 Determinação do Teor de Compostos Fenólicos Totais

A determinação de compostos fenólicos foi realizada conforme o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, descrito por Singleton et al. (1999). Uma alíquota de 0,5 mL de cada extrato foi transferida para tubos de ensaio, utilizando água destilada para o branco, seguida de 2,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu (10%). Após 5 minutos de repouso da amostra, adicionou-se 2,0 mL de solução de Na_2CO_3 ($40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). As soluções foram conservadas ao abrigo da luz e temperatura ambiente por 2 horas, e então realizada a leitura de absorbância em 740 nm. O padrão de referência utilizado foi ácido gálico, a partir do qual foi construída uma curva de calibração nas concentrações de 100,0; 75,0; 50,0; 25,0; 10,0 e 5,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tratadas da mesma forma que as amostras. Os resultados foram expressos em mg equivalente ao ácido gálico por grama de amostra ($\text{mg GAE}\cdot\text{g}^{-1}$).

4.2.14 Atividade de Sequestro do Radical DPPH●

A determinação da atividade de sequestro do radical DPPH● foi realizada em referência ao Trolox, baseada na metodologia proposta por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). Uma alíquota de 100 μL do extrato foi adicionada à 3,9 mL da solução de DPPH ($0,025 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, em etanol). Como branco foi utilizado etanol P.A. A leitura de absorbância foi realizada em espectrofotômetro a 517 nm após 80 min de reação, sendo que os tubos de ensaio foram mantidos ao abrigo da luz durante o ensaio. A curva padrão de Trolox foi construída nas concentrações de 0,77; 0,66; 0,55; 0,44; 0,33; 0,22; 0,10 e 0,02 μmol de Trolox em etanol P.A., sendo tratada da mesma maneira que as amostras. Os resultados foram expressos em μmol de Trolox· g^{-1} de amostra.

4.2.15 Método de Inibição do Radical ABTS^{•+}

A capacidade de sequestro do radical ABTS^{•+} foi realizada de acordo com o método descrito por Rufino et al (2007). O radical ABTS^{•+} foi gerado a partir da reação de 5 mL da solução aquosa ABTS (7 mM) com 88 µL de persulfato de potássio (140mM), mantida ao abrigo da luz por 16 horas. Após isso, a solução foi diluída em etanol P.A. até a absorbância de $700 \pm 0,05$ em 734 nm. Em um tubo de ensaio, uma alíquota de 30 µL de extrato aquoso foi adicionada a 3,0 mL da solução de ABTS^{•+}, homogeneizada manualmente e deixada em local escuro por 6 minutos, para posterior leitura no espectrofotômetro com absorbância em 734 nm. Como branco foi utilizado etanol P.A.

A curva padrão de Trolox foi construída nas concentrações de 1,0; 0,77; 0,66; 0,55; 0,44; 0,33; 0,22; 0,10 e 0,02 µmol de Trolox em etanol P.A., sendo tratada da mesma maneira que as amostras. Os resultados da atividade antioxidante serão expressos em µmol TEAC·g⁻¹ de amostra (TEAC – capacidade antioxidante equivalente ao Trolox).

4.2.16 Método de Redução do Íon Férrico (FRAP)

Para a determinação da atividade antioxidante por meio do método da redução do ferro (FRAP), foi utilizada a metodologia descrita por Rufino et al. (2006). O reagente FRAP foi preparado no momento da análise, através da mistura de 25 mL de tampão acetato (0,3 M, pH 3,6), 2,5 mL de solução TPTZ (10 mM TPTZ em 40 mM HCl) e 2,5 mL de FeCl₃ (20 mM), em solução aquosa. Uma alíquota de 90 µL do extrato foi adicionada à 2,7 mL do reagente FRAP e 270 µL de água destilada; homogeneizada em agitador de tubos e incubada a 37 °C em banho-maria por 30 minutos. A leitura da absorbância foi realizada em 595 nm, e para zerar o equipamento (branco) foi utilizada a solução FRAP. A curva de calibração foi construída com sulfato ferroso nas concentrações de 2000; 1500; 1000; 500; 200; 100 e 50 µM, e os resultados expressos em µmol Fe²⁺·g⁻¹ de amostra.

4.2.17 Capacidade Antioxidante Total (CAOT)

Para determinação da capacidade antioxidante total, foi utilizada a metodologia descrita por Sun et al. (2011). Alíquotas de extrato (0,30 mL) foram misturadas com 3 mL da solução reagente (0,6 M de ácido sulfúrico, 28 mM de fosfato de sódio e 4 mM de molibdato de amônia). Os tubos foram encapados com papel alumínio e incubados em banho-maria a 95 °C por 90 min. Em seguida, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e a absorbância medida em 695 nm, utilizando água destilada como branco. Ácido ascórbico foi utilizado como padrão, sendo a curva de calibração construída nos pontos 1,25; 1,0; 0,75; 0,5; 0,25; 0,1 e 0,05 mM e tratada da mesma maneira que as amostras. A capacidade total antioxidante foi expressa mg equivalentes a ácido ascórbico por g de amostra.

4.2.18 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para Compostos Bioativos

Para identificação e quantificação de compostos bioativos (cafeína, quercetina, rutina, ácido 4-cafeoilquínico, ácido cafeico e ácido ferúlico), foram utilizados padrões analíticos desses compostos. Foram soluções individuais de cada padrão, na concentração de 500 mg·L⁻¹; quercetina e ácido ferúlico (Sigma Aldrich) foram preparados utilizando 15% de água ultrapura e 85% de acetonitrila grau cromatográfico (Supelco); cafeína (Reagen), rutina, quercetina, ácido cafeico (Sigma Aldrich) e ácido clorogênico (HWI group) foram preparados utilizando água ultrapura. Em seguida, foi feito um mix deles na concentração de 1125 mg·L⁻¹, e a partir dele foram feitas diluições seriadas para as concentrações de 750, 500, 250, 175, 100, 50, 25, e 12,5, mg·L⁻¹. Os extratos, preparados de acordo com 0, foram diluídos para melhor encaixe na curva de calibração, e filtrados com filtro PTFE hidrofílico 0,45 µm.

Para a análise, foi utilizado cromatógrafo Varian LC com detector de arranjo de fotodiodos (PDA), com detecção em varredura, entre 260 e 380 nm. A coluna utilizada foi C₁₈ de fase reversa (250mm x 4,6 mm, 5 µm), em temperatura 30±0,2°C, com fluxo de 1 mL·min⁻¹ e fase móvel em gradiente, utilizando como Fase A água ultrapura

acidificada com ácido acético (pH 2,74 e ácido acético PA Êxodo Científica), na razão de 98:2 v/v, e como Fase B acetonitrila grau cromatográfico (Supelco). A eluição seguiu as seguintes condições: iniciou-se com 5% de B, passando para 30% aos 10 minutos, 38% de B aos 25 minutos, 50% de B em 28 minutos, 95% de B em 32 minutos e retornou-se para 5% de B aos 34 minutos, até 42 minutos, para limpeza da coluna.

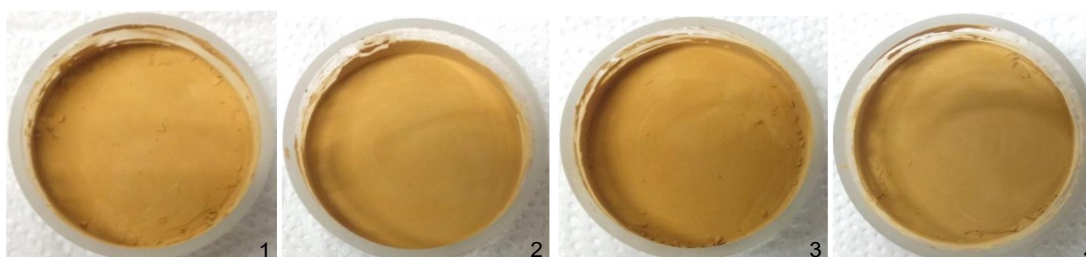
4.2.19 Tratamento Estatístico dos Dados

Para avaliar as diferenças estatísticas entre as amostras, a cada análise, foi utilizado o teste estatístico de Anova *One Way*, via *software* Statistica. Ao aplicá-lo, foi obtido o valor de p , que, quando abaixo de 0,05, mostra que há diferença estatística significativa entre as amostras, em um intervalo de 95% de confiança.

5 RESULTADOS

O processo de atomização por *spray-drying* do extrato aquoso de *I. paraguariensis* encapsulado com maltodextrina e/ou lasiodiplodana (LAS) produziu um pó fino amarelado, como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Fotos das amostras encapsuladas CML0 (1), CML1 (2), CML2 (3) e CML3 (4).



Fonte: Arquivo pessoal (2022).

5.1 Rendimento e eficiência de encapsulação

Na Tabela 1, encontram-se os rendimentos e perdas das amostras durante a encapsulação.

Tabela 1 - Rendimento e perda na encapsulação.

Amostra	Rendimento (%)	Perda (%)
CML0	56,39	43,61
CML1	51,72	48,28
CML2	44,92	55,07
CML3	49,61	50,39

0,0% LAS (CML0); 0,5% LAS (CML1); 0,875% LAS (CML2); 1,25% LAS (CML3).

Fonte: Autoria própria (2022).

Apesar das limitações para obtenção de pó seco a partir da extração com água quente dos sólidos solúveis da erva-mate, cujo extrato utilizado para encapsulação continha 3,634% de sólidos solúveis, calculado a partir da Equação 3, o rendimento do processo de secagem por atomização pode ser considerado satisfatório, uma vez

que as porcentagens estiveram dentro do esperado para o equipamento (40 a 50% de rendimento e 50 a 60% de perda) concordando com o observado por Lima et al. (2017) para o mesmo modelo de equipamento.

A maior parte das perdas de amostra ocorreram em função de aderência a parede do equipamento, mesmo utilizando elevado fluxo de ar e máxima pressão possível no equipamento para minimizar a perda. A amostra CML2 mostrou menor rendimento.

Um dos desafios do processo de secagem por *spray dryer* é a presença de gotículas maiores que podem fazer com que aglomerados de partículas cheguem à parede da câmara antes que o processo de secagem esteja completo. Isto resulta na aderência e formação de depósitos, sendo a aderência de material à parede da câmara uma das principais causas de perda de produto durante o processo de secagem (WOO et al., 2007; TRIBOLI et al., 2014).

Além da aderência do material particulado nas paredes da câmara de secagem durante o processo, podem ocorrer problemas de pegajosidade relacionados à baixa temperatura de transição vítrea em alguns tipos de produtos. Quando expostos às baixas temperaturas de secagem, eles estão sujeitos a sofrerem transformações, passando de um estado vítreo para um estado gomoso. Com isso, os pós resultantes da secagem apresentam uma maior interação com a água, maior coesão e maior adesão. (ALMEIDA, 2012; VARNER, 2014).

Ao avaliar os parâmetros tecnológicos do pó seco obtido por pulverização de *Ilex paraguariensis*, em escala semi-industrial, tendo o dióxido de silício coloidal como excipiente de secagem, Yatsu, Borghetti e Bassani (2011) obtiveram um rendimento de 67%, o qual foi considerado satisfatório.

O rendimento médio da microencapsulação do extrato de folha de maqui (*Aristotelia chilensis* [Molina] Stuntz) com 5% de goma arábica variou entre 38 e 48%, enquanto que com 15% de goma arábica foi de 39% (Vidal et al., 2013). Ao encapsular o extrato de própolis vermelha utilizando atomização por *spray dryer* o rendimento foi de 24 a 51% com agentes carreadores utilizados goma xantana, isolado de proteína do leite e proteínas da soja (ALMEIDA et al., 2019).

Cápsulas de maltodextrina com rendimentos altos de 87,4% foram obtidos com o extrato de *Citrus aurantium* pelo método de *spray dryer* por Ghazali, Gharekhani e Hamishekar (2019).

Na Tabela 2, encontram-se os resultados da eficiência de encapsulação de cada amostra, a partir dos teores de compostos fenólicos totais do núcleo e da superfície dos encapsulados, utilizando a Equação 1.

Tabela 2 - Eficiência de encapsulação.

Amostra	Eficiência da encapsulação (%)
CML0	70,16 ^a
CML1	66,54 ^b
CML2	66,70 ^b
CML3	66,65 ^b

0,0% LAS (CML0); 0,5% LAS (CML1); 0,875% LAS (CML2); 1,25% LAS (CML3).

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa, $p < 0,05$.

Fonte: Autoria própria (2022).

A eficiência de encapsulação variou de 66,54 a 70,16%, sendo que a amostra com adição de somente maltodextrina teve diferença estatística significativa (em um nível de 5% de significância) quando comparada com as amostras onde houve adição de lasiodiplodana (LAS). Foi observado que a adição de LAS diminuiu a eficiência de encapsulação, mas sua adição em qualquer porcentagem não gerou diferenças estatísticas significativas. Sobieralska e Kurek (2019) obtiveram aumento da eficiência de encapsulação com a adição de pequenas quantidades de β -glucana (BG) em antocianinas de extrato de sabugueiro quando comparado ao uso de goma arábica e maltodextrina como agentes encapsulantes. Tais autores verificaram eficiência de 80,45% para a mistura de 92,5 g de maltodextrina e 7,5 g de goma arábica em 200 mL de extrato, e 93,91% para 0,5% de BG, ao contrário deste estudo.

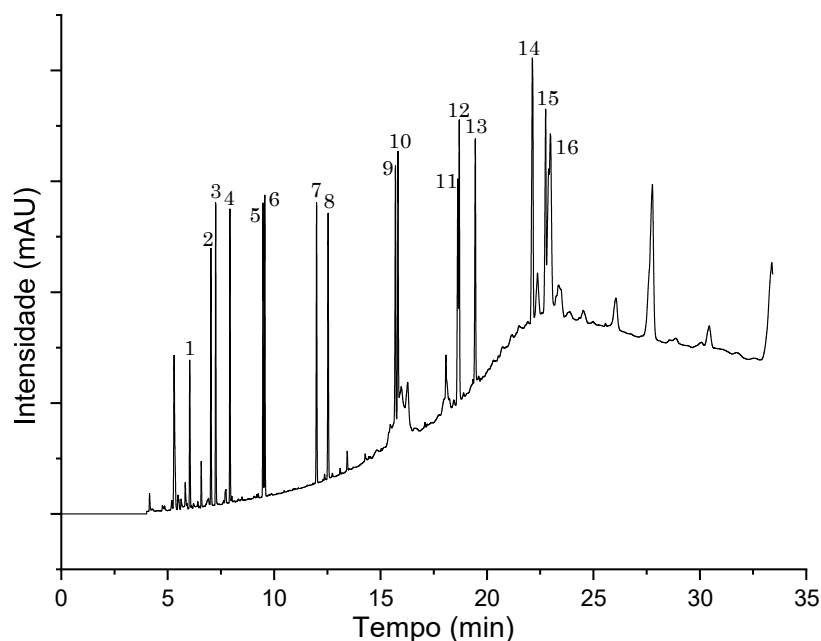
Ding et al. (2020) encontraram 56,1% de eficiência para luteína microencapsulada com maior concentração maltodextrina e maior temperatura no ar de secagem, abaixo do encontrado neste estudo; Buratto (2018) reportou 95,26% de eficiência para polpa de feijoa, quando utilizou 10% de maltodextrina na encapsulação e ar de secagem a 150 °C. Estes resultados são superiores ao encontrado neste estudo utilizando a mesma temperatura no ar de secagem. Mahdavi et al. (2016) observaram 89,491% de eficiência para 12% de maltodextrina na encapsulação de antocianinas, valores também superiores ao encontrado neste estudo.

As partículas microencapsuladas de arônia (*Aronia melanocarpa*) com goma arábica exibiram alto rendimento de encapsulamento (eficiência), com valores superiores a 80% para compostos totais e 74,66 a 87,29% para antocianinas individuais, indicando que a secagem por pulverização foi uma técnica conveniente para microencapsulação (ĆUJIĆ-NIKOLIĆ et al. 2018).

5.2 Identificação e quantificação de HPAS

A técnica de Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (CG-DIC), utiliza uma chama por onde a amostra passa e as moléculas orgânicas são oxidadas produzindo íons, os quais são mensurados em seguida. Na identificação e quantificação dos compostos, foi utilizado um mix de padrões analíticos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), cujo cromatograma encontra-se na Figura 13.

Figura 13 - Cromatograma do mix de HPAs via CG-DIC em $10 \text{ ug}\cdot\text{mL}^{-1}$, com os picos identificados.



Identificação dos picos: 1- naftaleno; 2- acenaftaleno; 3- acenaftileno; 4- fluoreno; 5- fenantreno; 6- antraceno; 7- fluoranteno; 8- pireno; 9- benzo[a]antraceno; 10- criseno; 11- benzo[k]fluoranteno; 12- benzo[k]fluoranteno; 13- benzo[a]pireno; 14- benzo[g,h,i]perileno; 15- dibenzo[a,h]antraceno; 16- indeno[1,2,3-cd]pireno.

Fonte: Autoria própria (2022).

O tempo de retenção (T.R.) em minutos, equação de regressão e coeficiente de determinação (R^2) dos compostos buscados via CG-DIC encontra-se na Tabela 3. Para os HPAs benzo[g,h,i]perileno (BGP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e indeno[1,2,3-cd]pireno (ICP), foi possível realizar apenas a detecção, pois as concentrações dos mesmos estavam abaixo do limite de quantificação.

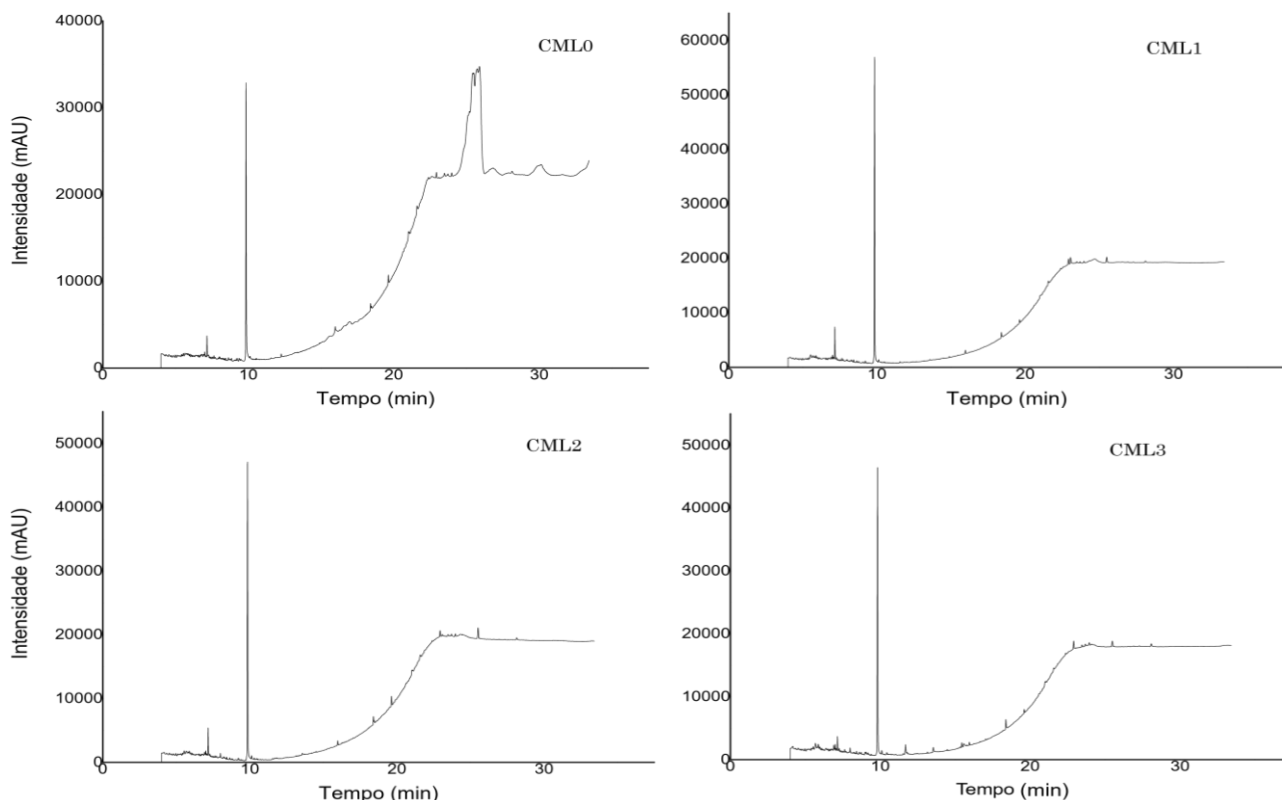
Tabela 3 - Tempo de retenção (T.R.), equação de regressão e coeficiente de determinação (R^2) para os HPAs buscados via CG-DIC.

Composto	T.R. (min)	Equação de regressão	R^2
Naftaleno	6,031	$y = 33740x + 23048$	0,8982
Acenaftileno	7,025	$y = 21702x - 2778,1$	0,9992
Acenafteno	7,249	$y = 24153x - 4322,9$	0,9982
Fluoreno	7,919	$y = 23703x - 3995,9$	0,9990
Fenantreno	9,472	$y = 24924x - 3202,1$	0,9999
Antraceno	9,554	$y = 25400x - 4175,7$	0,9997
Fluoranteno	11,983	$y = 27024x - 2009,9$	0,9999
Pireno	12,523	$y = 27105x - 849,98$	0,9999
Benzo[a]antraceno	15,685	$y = 27862x - 1761,3$	0,9995
Criseno	15,802	$y = 25857x + 1088,9$	0,9993
Benzo[b]fluoranteno	18,608	$y = 29744x - 7144,8$	0,9982
Benzo[k]fluoranteno	18,672	$y = 31631x - 7219,0$	0,9984
Benzo[a]pireno	19,430	$y = 30013x - 2275,6$	1
Benzo[g,h,i]perileno	22,114	-	-
Dibenzo[a,h]antraceno	22,719	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pireno	22,954	-	-

Fonte: Autoria própria (2022).

As curvas de calibração apresentaram boa relação linear entre área do pico e a concentração do analito, com $R^2 > 0,99$ para quase todos os compostos analisados, exceto para o naftaleno (0,8982). A quantificação dos compostos nas amostras foi realizada com a identificação dos picos correspondentes a cada HPA (cujos cromatogramas estão apresentados na Figura 14), a partir do tempo de retenção, para aplicação na equação de regressão correspondente, encontrando-se na Tabela 4.

Figura 14 - Cromatogramas de HPAs das amostras encapsuladas.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 4 - Quantificação dos HPAs das amostras encapsuladas (Média ± DP) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

	CML0	CML1	CML2	CML3
ACL	1,380 ^a ± 0,042	1,473 ^a ± 0,092	1,524 ^a ± 0,150	1,452 ^a ± 0,110
ACN	2,671 ^c ± 0,273	4,375 ^a ± 0,186	3,469 ^b ± 0,242	3,109 ^{bc} ± 0,383
FLN	1,843 ^a ± 0,093	1,446 ^b ± 0,043	1,683 ^a ± 0,055	1,742 ^a ± 0,058
CHY	0,132 ^a ± 0,005	0,134 ^a ± 0,088	0,141 ^a ± 0,090	0,093 ^a ± 0,022
BAP	0,998 ^b ± 0,004	0,988 ^b ± 0,038	1,493 ^a ± 0,096	1,044 ^b ± 0,080
ICP	D	D	D	D

ACL: acenaftileno; ACN: acenafteno; FLN: fluoreno; CHY: criseno; BAP: benzo[a]pireno; ICP: indeno[1,2,3-cd]pireno; D: detectado; 0,0% LAS (CML0); 0,5% LAS (CML1); 0,875% LAS (CML2); 1,25% LAS (CML3). DP: Desvio Padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa, $p < 0,05$.

Fonte: Autoria própria (2022).

A quantificação dos HPAs apresentou as seguintes variações: a) acenaftileno (ACL) variou de 1,380 a 1,524 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, e todas as amostras foram estatisticamente semelhantes; b) acenafteno (ACN) variou de 2,671 a 4,375 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, a amostra CML1

apresentou diferenças estatísticas significativas com todas as amostras, CML2 e CML3 são estatisticamente semelhantes, e CML0 e CML3 também apresentam semelhanças estatisticamente significativas; c) fluoreno (FLN) variou de 1,446 a 1,843 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; a amostra CML1 apresentou diferenças estatísticas significativas de todas as amostras; CML0, CML2 e CML3 apresentaram semelhanças estatísticas; d) criseno (CHY) variou de 0,093 a 0,141 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; e todas as amostras foram estatisticamente semelhantes; e) benzo[a]pireno (BAP) variou de 0,988 a 1,493 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, sendo a amostra CML2 estatisticamente diferente de todas as demais; CML0, CML1 e CML3 apresentaram semelhanças estatísticas.

De acordo com a legislação da União Europeia, por meio da EC nº1255/2020, o máximo de BAP permitido é de 10,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, e para a soma de BAP, BAA (benzo[a]antraceno), BKF (benzo[k]fluoranteno) e CHY (criseno) de 50,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ em alimentos de origem vegetal em pó para a preparação de bebidas. Portanto, todas as amostras encapsuladas estão acima do permitido pela legislação da União Europeia. Para CML0, há 1130,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, para CML1, há 1122,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, para CML2, há 1634,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e para CML3, há 1066,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a soma dos HPAs citados. Também de acordo com esta legislação, 10,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ é o valor máximo de BAP em ervas secas e suplementos alimentares que contém botânicos, logo, está acima do permitido também nesta categoria.

Vieira et al. (2010) encontraram em erva-mate nativa e de cultivares de três produtores, após todas as etapas do cancheamento, variações de 130 a 201 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para ACL, de 180 a 250 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para ACN, de 610 a 720 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para FLN, de 105 a 145 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para CHY, de 18,9 a 54,7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para BAP, todos abaixo do encontrado neste estudo, e quantificou ICP, obtendo variação de 107 a 198 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zuin et al. (2005) encontraram, para chá mate, ACN variando de 290,2 a 1156,23 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, CHY variando de 4,2 a 40,5 3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, e BAP variando de 11,3 a 22,6 3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, todos abaixo deste estudo.

Rolle et al. (2017) encontraram 20,1 e 18,3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de BAP, 14,8 e 13,6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de CHY, para chá mate e chá verde, respectivamente; além disso, quantificaram benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno (17,6 e 16,1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ para chás mate e verde) identificado, porém não quantificado nas amostras encapsuladas.

Tfouni et al. (2018) compararam 10 diferentes variedades de chás em infusão do Brasil, incluindo chá mate e chás preto, branco e verde (*Camellia sinensis*), buscando quantificar quatro HPAs: benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno e benzo[a]pireno. Para chá mate, BAP variou de 113 a 322 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ em três diferentes marcas, apresentando a maior contaminação por HPAs quando comparado aos demais chás estudados; mesmo com valores de contaminação considerados altos, a quantificação encontrada esteve abaixo do observado nas amostras encapsuladas. Ao analisar infusões das amostras, observou-se um nível de transferência de HPAs baixo, estando todas as amostras abaixo do limite de quantificação.

Panzl et al. (2022) encontraram, em infusão de folhas secas de erva-mate, BAP variando de 0,3 a 1,1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ e CHY variando de 0,6 a 4,6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, abaixo do encontrado neste estudo. Também encontraram presença de antraceno, fluoranteno, fenantreno e pireno nas infusões. Este estudo também buscou verificar qual a quantidade de HPAs transferida para infusões; em geral, houve transferência de 0,11 a 0,54% para os seis referidos HPAs, e de 0,42% de transferência para o BAP. Oranuba et al. (2018), em uma revisão, observaram que estudos publicados recentemente apresentam transferência de BAP de amostras de planta para infusões pode variar de valores insignificantes a 50%, dependendo do método de extração/infusão utilizado.

A transferência dos HPAs do chá mate para os encapsulados pode estar relacionada a temperatura (próxima a 100 °C) e tempo de extração dos sólidos solúveis (1h e 30 min), apesar da baixa solubilidade dos mesmos em água.

A presença de HPAs em erva-mate e derivados pode ser atribuída ao sapeco e a secagem. De acordo com Camargo e Toledo (2002), as concentrações de HPAs altas na erva-mate advém dessas etapas, onde há contato com fogo e fumaça derivada da combustão parcial da madeira, e, de acordo com Vieira et al. (2010), também pode haver contaminação pela presença de HPAs no ambiente, por meio da deposição atmosférica nas folhas.

HPAs que contém de 2 a 4 anéis aromáticos são considerados menos tóxicos que os com de 5 a 6 anéis (VIEIRA ET AL., 2010); a presença de HPAs com 2 a 4 anéis foi dominante nas amostras, apesar do benzo[a]pireno ser considerado o HPA mais carcinogênico pela USEPA. Nestas amostras, pode-se concluir que HPAs foram liberados pela combustão da madeira durante a secagem e o sapeco, e absorvidos

pelas folhas durante o contato prolongado com a fumaça nas etapas de processamento para formação do chá mate.

A alta concentração de HPAs nas amostras, baseando-se na legislação europeia e no encontrado pelos demais pesquisadores citados, suporta a hipótese que de o potencial carcinogênico da erva-mate pode estar relacionado ao seu conteúdo de HPAs, concordando com Kamangar et al. (2008); contudo, é importante ressaltar que a temperatura de consumo também aumenta o risco de câncer esofágico (ORANUBA et al, 2018).

5.3 Análises das microcápsulas

Dentre os parâmetros necessários para avaliar a estabilidade de um pó, estão higroscopicidade e atividade de água, e sua reconstituição está relacionada a dissolubilidade e solubilidade (TONON et al., 2008). Na Tabela 5, encontram-se as características físicas das amostras encapsuladas em base úmida.

Tabela 5 - Características físicas das amostras encapsuladas em base úmida (Média ± DP).

	Aw	Umidade (%)	Higros. (%)	Dissol. (s)	Solubil. (%)
CML0	0,154 ^a ± 0,003	0,302 ^a ± 0,015	23,413 ^a ± 0,260	28,86 ^b ± 1,576	98,265 ^a ± 1,249
CML1	0,083 ^c ± 0,002	0,499 ^a ± 0,315	23,093 ^a ± 0,571	51,26 ^a ± 1,575	98,570 ^a ± 1,501
CML2	0,117 ^b ± 0,003	0,502 ^a ± 0,125	21,363 ^b ± 0,417	27,59 ^b ± 1,055	96,949 ^a ± 1,535
CML3	0,123 ^b ± 0,006	0,526 ^a ± 0,221	21,870 ^b ± 0,243	20,70 ^c ± 1,114	95,734 ^a ± 1,496

0,0% LAS (CML0); 0,5% LAS (CML1); 0,875% LAS (CML2); 1,25% LAS (CML3). Higros.:

higroscopicidade; Dissol.: dissolubilidade; Solubil.: solubilidade; DP: Desvio Padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa, $p < 0,05$.

Fonte: A autoria própria (2022).

A atividade de água variou de 0,083 a 0,154, sendo CML2 e CML3 estatisticamente semelhantes, e CML0 e CML1 apresentam diferenças estatísticas significativas quando comparadas com as demais. A adição de LAS levou a diminuição da Aw em níveis estatisticamente significativos ao comparada com microcápsulas contendo apenas maltodextrina. A secagem por pulverização proporciona produtos com baixa atividade de água, com valores entre 0,2 e 0,6 (SHISHIR; CHEN, 2017); Aw abaixo

de 0,60 indica a estabilidade microbiológica de um alimento, pois não há teor alto de água livre para que reações bioquímicas ocorram, o que diminui o prazo de validade (FENNEMA, 2010). Assim, ao analisar os dados obtidos neste trabalho, pode ser inferido que há alta resistência oxidativa e microbiológica dos microencapsulados obtidos.

Nunes (2014) obteve valores de A_w entre 0,205 e 0,279 para extratos de erva-mate microencapsulados com diferentes concentrações de maltodextrina, estando acima do encontrado neste estudo; Iurckevicz (2019a) obteve 0,41 para nanocápsulas de extrato de *Baccharis dracunculifolia* com LAS, estando acima deste estudo.

A umidade das amostras variou de 0,302 a 0,526%, porém, as amostras não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si, logo não é possível afirmar que a adição de LAS alterou a umidade das microcápsulas. Sobieralska e Kurek (2019) encontraram umidade entre 1,15 e 1,39% em cápsulas de BG e extrato de sabugueiro, acima do observado; Fernandes, Borges e Botrel (2014) encontraram 1,55% de umidade em microcápsulas de óleo essencial de alecrim com maltodextrina, e Kang et al. (2019) 0,56% em microcápsulas de clorofila com 10% de maltodextrina, sendo o valor mais próximo aos encontrados neste estudo. Considerando as condições de secagem e que todas as amostras foram estocadas em frascos de vidro imediatamente após a secagem, a umidade das microcápsulas não foi influenciada por características externas.

Mahdavi et al. (2016) encapsularam extrato de *Berberis vulgaris* com diferentes materiais de parede em *spray dryer*, e observaram que o aumento da higroscopicidade é inversamente proporcional ao teor de umidade, sendo isso relacionado ao gradiente de concentração de água entre o ar da vizinhança e o sistema; o mesmo foi observado neste trabalho, com as maiores higroscopicidades pertencendo aos menores teores de umidade, e também por Sobieralska e Kurek (2019) em cápsulas de extrato de sabugueiro com BG.

A higroscopicidade é uma importante característica a ser analisada em pós por se relacionar diretamente com a capacidade de absorver a umidade do ar, que variou de 21,363% a 23,413%. As amostras com maiores higroscopicidades, CML0 e CML1, não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si; a amostra CML2 apresentou a menor higroscopicidade; como não houve diferença estatística significativa ao compará-la com CML3, é possível afirmar que a adição de

lasiodiplodana (LAS) acima de 0,875% diminui a higroscopicidade do produto, quando comparado com microcápsulas com apenas maltodextrina e LAS até 0,5%.

De acordo com o padrão estabelecido por GEA Niro Research Laboratory (2005), pós com higroscopicidade entre 20,1 e 25,0% são considerados muito higroscópicos. Os valores encontrados nas amostras produzidas podem implicar em cuidados especiais com embalagem, conservação e manutenção da estabilidade do produto final (CANO-CHAUCA et al., 2005; LEÓN-MARTÍNEZ, MÉNDEZ-LAGUNAS E RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, 2010)

A higroscopicidade esteve acima do observado por Sobieralska e Kurek (2019) em antocianinas de extrato de sabugueiro encapsulado com β -glucana (BG) (12 a 15% de higroscopicidade, com β -glucana variando de 0,5 a 3,0%), contudo, os autores também observaram que as menores porcentagens de BG adicionadas como material de parede levaram a maiores valores de higroscopicidade. Mahdavi et al. (2016) obteve 20,447% em extrato de Barberry com maltodextrina, próximo a este estudo, e Buratto (2018) obteve microcápsulas de polpa de feijoa e maltodextrina em diferentes condições com higroscopicidade entre 24,33 e 13,15%, abaixo deste estudo. Silva (2020) encontrou higroscopicidade de 4,92% para microcápsulas de extrato de chá verde e 3,66% para microcápsulas de extrato de chá ver encapsulado com maltodextrina e goma de cajueiro, abaixo do observado neste estudo.

A dissolubilidade, tempo que a amostra demora para diluir em água sob agitação, variou de 20,703 a 51,263 s. A amostra com maior quantidade de LAS (CML3) teve a melhor dissolubilidade, diferindo estatisticamente das demais; a amostra com adição de 0,875% de LAS (CML2) teve a dissolubilidade semelhante a amostra com apenas maltodextrina (CML0), e a amostra CML1 teve a dissolubilidade mais lenta, diferindo estatisticamente de todas as demais. Foi observado que, quanto menor a adição de LAS, mais lenta é a dissolução, e 0,875% de LAS a porcentagem cuja dissolução mais se aproxima da amostra com apenas maltodextrina adicionada.

Para Buratto (2018), o tempo de dissolução das microcápsulas com maltodextrina variou de 197 a 378 s, acima do observado. Para Nunes et al. (2015), extrato de erva-mate criocentrado seco em *spray dryer* teve a dissolubilidade variando entre 292,01 e 588,66 s para diferentes concentrações de maltodextrina, acima do observado neste estudo. Khuenpet et al. (2016) encontraram solubilidade variando de 0,75 a 1,33 min, acima do observado neste estudo, exceto para CML1, para caldo de cana de açúcar.

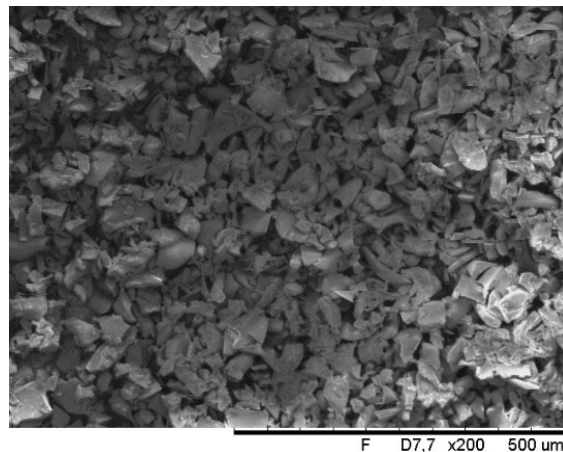
A solubilidade, porcentagem de material que se solubiliza em água em temperatura ambiente, variou de 95,734 a 98,570%, e os resultados não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre si, logo, a adição de LAS em até 1,25% não modifica a solubilidade de microcápsulas com adição de 15% de maltodextrina.

Sobieralska e Kurek (2019) encontraram solubilidade entre 89,14 e 90,18% para microcápsulas com diferentes concentrações de extrato de sabugueiro e BG, estando abaixo deste estudo, e Pieczykolan e Kurek (2019), encontraram solubilidade de 89,54% para antocianinas de *Aronia melanocarpa* microencapsulada com maltodextrina e BG. Segundo Cano-Chauca et al. (2005), a adição de maltodextrina aumenta a solubilidade dos produtos, por apresentar alta capacidade de se dissolver.

Na Figura 15, pode ser observada a micrografia das partículas de maltodextrina com ampliação de 200x. As partículas apresentam-se extremamente fragmentadas, com formas irregulares e dimensões variadas. Tais características estão em concordância com o observado por Takeiti (2007) para maltodextrinas provenientes da hidrólise do amido de milho. O autor destaca que maltodextrinas geralmente são produzidas por meio de hidrólise parcial, purificação e secagem por *spray dryer*, sendo a estrutura granular do amido perdida por tratamentos enzimáticos e físicos.

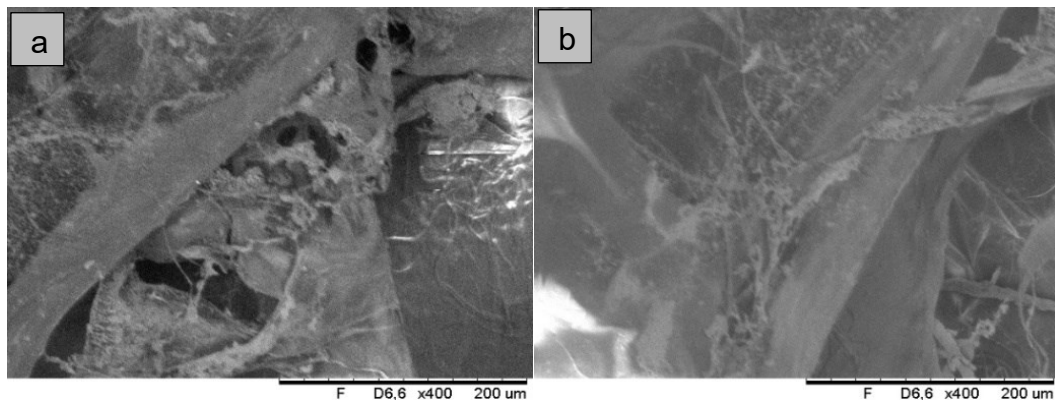
Na Figura 16, pode ser observada a micrografia da lasiodiplodana com ampliação de 400x. A lasiodiplodana apresentou filmes finos e translúcidos e uma superfície irregular, com formação de dobras e torções (que podem ser observadas na Figura 16b) ao longo de sua área superficial, o que está de acordo com o previamente descrito por Calegari (2016). Também podem ser observados grânulos irregulares e aglomerados (mais visíveis na superfície da Figura 16a), semelhantes as estruturas observadas por Kagimura et al. (2015b) em lasiodiplodana produzida em fermentador de tanque de mistura (STR).

Figura 15 - Micrografia da maltodextrina empregada no processo.



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 16 – Detalhes da superfície da lasiodiplodana aproximada 400x.



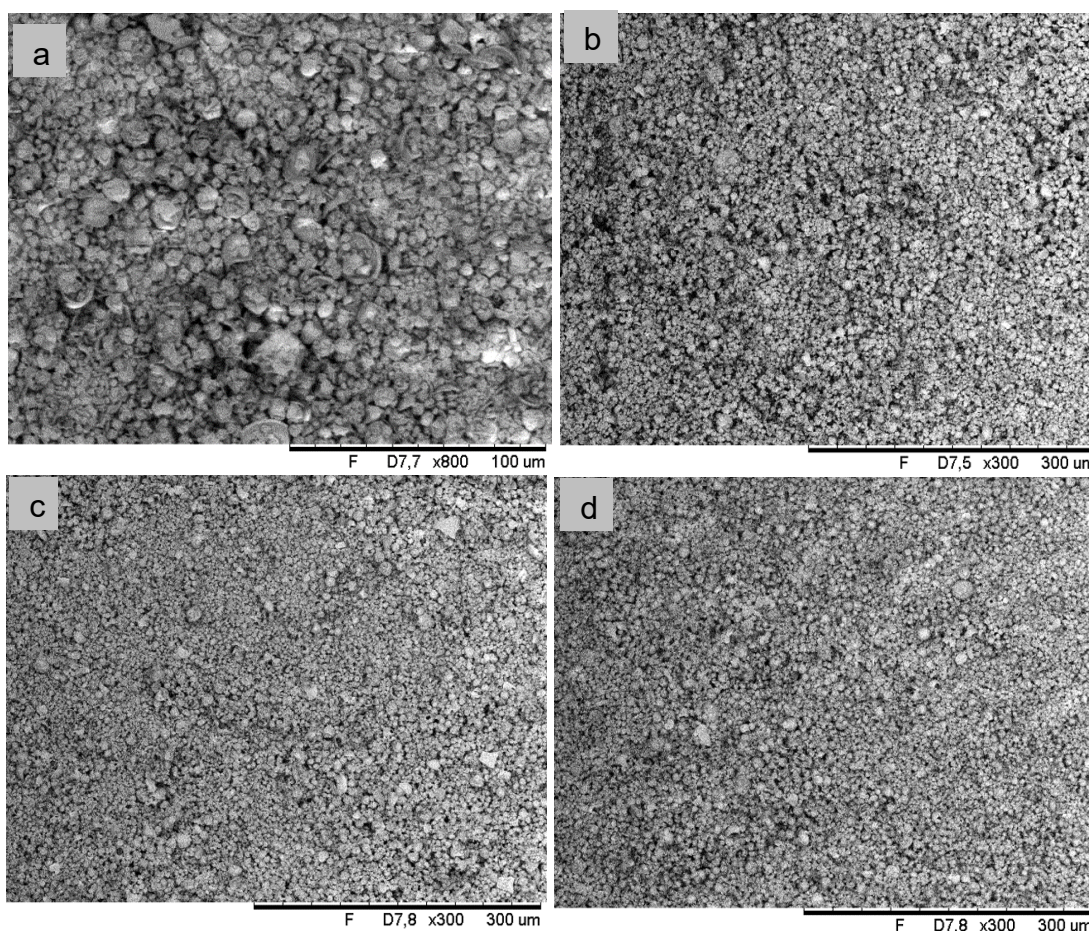
Fonte: Autoria própria (2022).

Na Figura 17, encontram-se as micrografias de MEV das amostras encapsuladas. A amostra CML0 (a) apresentou microcápsulas cujas dimensões variaram de 2,38 a 7,75 µm. A amostra CML1 (b) apresentou microcápsulas que variaram de 3,10 a 13,9 µm; a amostra CML2 (c) apresentou microcápsulas que variaram de 2,30 a 9,57 µm; e a amostra CML3 apresentou microcápsulas que variaram de 3,32 a 15,3 µm. Observou-se que a adição de LAS contribuiu para o aumento das dimensões das microcápsulas, sendo obtidas partículas maiores quando usado 1,25% de LAS.

As micrografias mostraram partículas na forma de esferas ocas, com dimensões não uniformes e superfície irregular e enrugada. O mesmo foi observado por Tonon et al. (2009b). Segundo estes autores o enrugamento da superfície se deve a baixa temperatura do ar de entrada utilizado, que promove uma transferência de calor mais lenta e gera partículas com a crosta maleável e colapsada. Para Fernandes, Borges e Botrel (2014), o formato esférico e oco é típico de materiais produzidos via *spray*

dryer, como consequência da expansão das bolhas de ar presas na partícula, acompanhadas de encolhimento do material de revestimento em função da secagem da partícula.

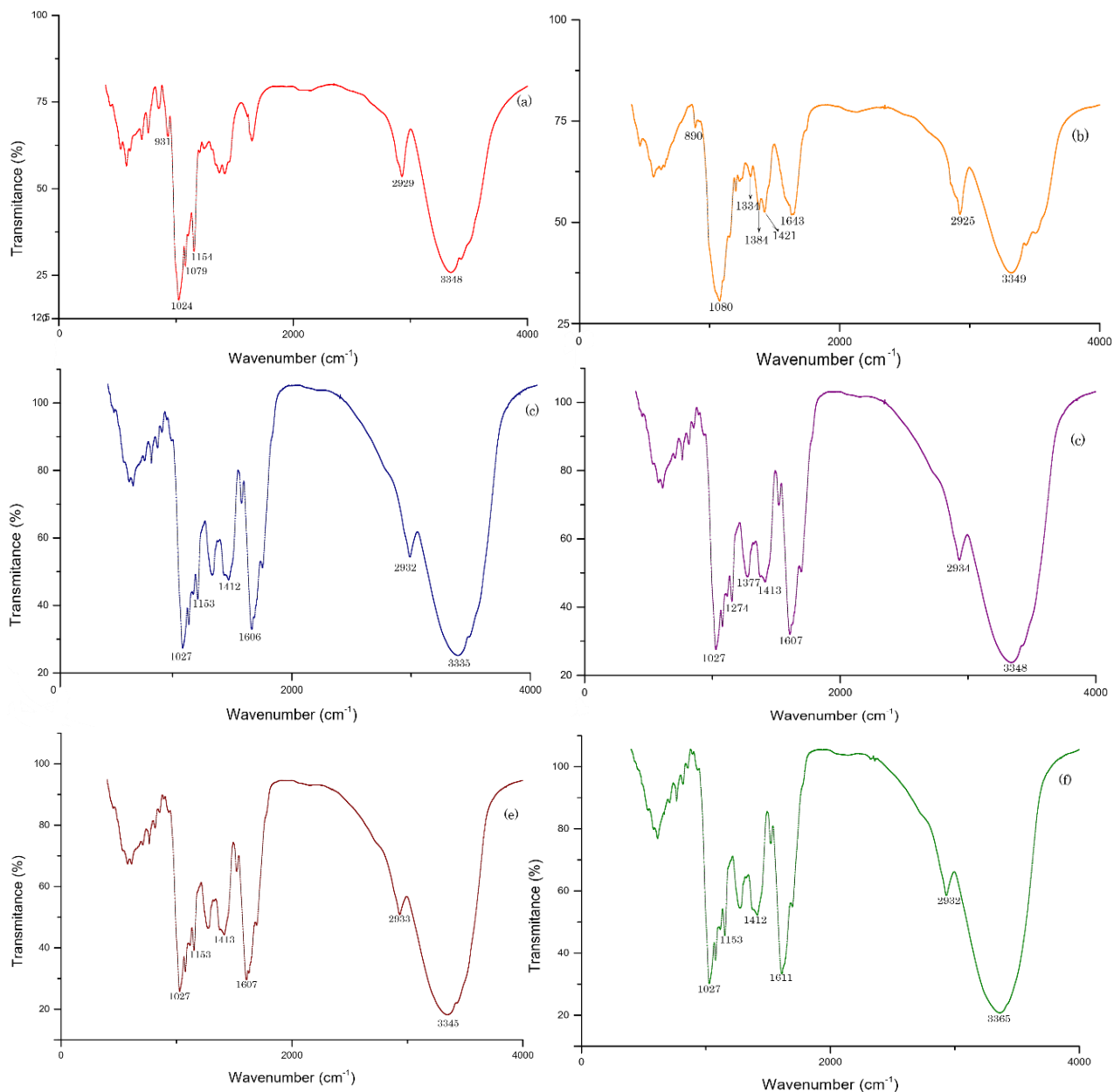
Figura 17 – Microcápsulas de CML0 (a) aproximadas 800x e de CML1 (b), CML2 (c) e CML3 (d) aproximadas 300x.



Fonte: Autoria própria (2022).

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier obtidos estão apresentados na Figura 18. Os espectros foram utilizados para verificar semelhanças e diferenças entre as micropartículas e os agentes encapsulantes.

Figura 18 - Espectro IV-TF de: maltodextrina (a), lasiodiplodana (b), CML0 (c), CML1 (d), CML2 (e) e CML3 (f).



Fonte: Autoria própria (2022).

Todos os espectros IV-TF mostram bandas intensas na região de 3300 cm⁻¹, que correspondem a vibração de estiramento de hidroxilas (-OH), característica de amostras de polissacarídeos (IURCKEVICZ et al. 2019). As bandas na região de 2930 cm⁻¹, podem ser atribuídas à deformação axial assimétrica de grupamentos metileno, ν_{as} CH₂ (SILVERSTEIN, 2000), também presentes em polissacarídeos.

A maltodextrina (Figura 18a) apresenta, além das bandas em 3348 e 2929 cm^{-1} , bandas em 1024, 1079 e 1154 cm^{-1} , que estão relacionadas às vibrações de alongamento de CO e de flexão de C–OH. As bandas observadas de 800 a 1200 cm^{-1} (931, 1024, 1079 e 1154 cm^{-1}) estão relacionadas ao estiramento da ligação C–O, sendo características do anel anidroglicose, de acordo com Castro-Cabado, Casado e San Román (2016). Estes resultados concordam com o encontrado por Kang et al. (2019).

No espectro da lasiodiplodana (Figura 18b), há uma banda em 1334 cm^{-1} correspondente à flexão da hidroxila do grupo C–OH (Figura 11). As bandas observadas em torno de 1384 e 1421 cm^{-1} , estão relacionadas à deformação dos grupos C–OH e CH₂ de maneira simétrica, e em 1080 cm^{-1} também são observadas vibrações simétricas do estiramento da ligação C–O–C, que, de acordo com Jurckevicz (2019), são característica de açúcares. A banda observada em 890 cm^{-1} é atribuída a configuração β da estrutura da glucana (WANG; ZHANG, 2009).

Em todos os espectros das micropartículas (Figura 18c, 18d, 18e e 18f), uma banda larga entre 3335 e 3365 cm^{-1} é observada e está relacionada a vibração de estiramento de –OH que pode ser atribuída à presença de compostos fenólicos. As bandas entre 1611 e 1412 cm^{-1} correspondem à deformação axial C=C em compostos aromáticos, estando relacionadas a flavonoides (SILVA et al., 2005). As bandas em torno de 1020 cm^{-1} (C–O e C–O–C), 1440 cm^{-1} (=CH₂, =C–H e –C–H) e 1600 cm^{-1} (C–C e H–O–H) estão relacionadas a compostos aromáticos com ligações de fenol, similares aos presentes em compostos polifenólicos (SANTIAGO-ADAME et al., 2015).

A cor é um dos mais importantes atributos sensoriais para a aceitação do produto. De acordo com Quek, Chok e Swedlund (2008), a cor reflete a atratividade e afeta a percepção sensorial dos produtos. A quantificação dos atributos de cor das amostras encapsuladas encontra-se na Tabela 6.

A cor das amostras é alterada pelo agente carreador maltodextrina, uma vez que esse apresenta coloração branca e, desse modo, dilui os pigmentos presentes no extrato, alterando sua coloração. Porém, observou-se que a adição de LAS nas microcápsulas não afetou os parâmetros de cor de maneira significativa.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros de cor obtidos via CieLab amostras encapsuladas (Média ± DP).

	L*	a*	b*	C*	h* (°)
CML0	64,607 ^b ± 0,261	6,063 ^{ab} ± 0,172	24,053 ^a ± 0,649	24,807 ^a ± 0,674	75,860 ^a ± 0,030
CML1	66,410 ^a ± 0,736	5,360 ^b ± 0,562	22,050 ^b ± 0,895	22,697 ^b ± 1,004	76,367 ^a ± 0,832
CML2	64,037 ^b ± 0,141	6,430 ^a ± 0,066	25,060 ^a ± 0,104	25,873 ^a ± 0,117	75,607 ^a ± 0,093
CML3	64,993 ^{ab} ± 1,029	6,040 ^{ab} ± 0,04	23,633 ^{ab} ± 0,767	22,650 ^a ± 0,568	75,807 ^a ± 0,236

0,0% LAS (CML0); 0,5% LAS (CML1); 0,875% LAS (CML2); 1,25% LAS (CML3). DP: Desvio Padrão.

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa, $p < 0,05$.

Fonte: Autoria própria (2022).

A luminosidade (L^*) média das amostras variou de 64,037 a 66,410, apresentando clarezas próximas; CML1 e CML3 são estatisticamente semelhantes, assim como as amostras CML0, CML2 e CML3. Pieczykolan e Kurek (2019) obtiveram 71,64 de luminosidade para microcápsulas de antocianinas de arônia com maltodextrina e BG; Sobieralska e Kurek (2019) obtiveram luminosidade entre 76,49 e 79,49 para microcápsulas de extrato de sabugueiro com BG, e também obtiveram um valor menor de luminosidade em torno de 1% de BG adicionada quando comparado a adição de 0,5% de BG. Negrão-Murakami et al. (2017) obtiveram 85,93 para microcápsulas de erva-mate concentrada com maltodextrina com DE20, e 69,67 para o extrato sem maltodextrina, estando as amostras mais próximas das microcápsulas obtidas sem agente encapsulante.

Em relação aos valores obtidos para a coordenada cromática a^* , o valor médio obtido variou de 5,360 a 6,430, indicando baixa predominância do pigmento vermelho nas amostras. CML0, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes, e CML1 e CML3 também apresentaram semelhanças estatísticas significativas. Nunes (2014) obteve 0,66 para a coordenada a em microcápsulas de erva-mate e 20% de maltodextrina, indicando amostras também com tendência para o vermelho, e Negrão-Murakami et al. (2017) obtiveram -0,65, indicando tendência para o pigmento verde, ao contrário do observado neste estudo.

Em relação aos valores obtidos para a coordenada cromática b^* , cuja variação é de amarelo (positivo) a azul (negativo), o valor médio obtido variou de 22,050 a 25,060, indicando que o pigmento amarelo exerceu maior influência na caracterização da cor do chá mate microencapsulado. CML0, CML2 e CML3 foram estatisticamente

semelhantes entre si, onde CML1 e CML3 também apresentaram semelhanças estatísticas significativas entre si. Nunes (2014) obteve 21,31 para adição de 20% de maltodextrina em microcápsulas de erva-mate, e Negrão-Murakami et al. (2017) obtiveram 17,67, ambos corroborando a tendência ao pigmento amarelo.

Conforme Minolta (2007) o modelo de cor CIE LCH é muito semelhante ao modelo de cor CIE LAB, porém ao invés de utilizar coordenadas retangulares, ele utiliza coordenadas cilíndricas.

A saturação, *chroma* (C^*), representa a pureza ou intensidade de uma cor particular, sendo definido pela quantidade de cinza que contém uma cor (quanto mais cinza ou mais neutra for, menos brilhante ou menos saturada é a cor) um maior valor indica uma maior pureza ou intensidade de cor (OLIVEIRA, 2011). A cromaticidade para as amostras de chá-mate em pó ficou em média de 22,650 a 25,873; segundo Silva (2011), elevados valores de C^* são desejáveis, pois este parâmetro é a expressão quantitativa da cromaticidade dos extratos, e se relaciona com a sensação visual da cor. A amostra CML1 diferiu em níveis estatísticos significativos de todas as demais, e CML0, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes.

O ângulo de tonalidade, *hue* (h), variou de 75,607 a 76,367 °, provavelmente devido a constituição da erva, que é principalmente de folhas, mas também paus, talos e pó, que possuem uma tonalidade amarelada. As amostras não apresentaram diferenças estatísticas ao serem comparadas.

A diferença total de cor entre as amostras (ΔE^*) foi calculada a partir Equação 5. De acordo com Mokrzycki e Tatol (2011), quando $0 < \Delta E^* < 1$ um observador padrão não observa diferença entre as cores; quando $1 < \Delta E^* < 2$ apenas observadores experientes observam a diferença entre as cores; quando $2 < \Delta E^* < 3.5$ observadores inexperientes podem observar a diferença; quando $3.5 < \Delta E < 5$ há diferença entre as cores observadas e quando $\Delta E > 5$ observam-se duas cores diferentes. Os valores calculados para a diferença de cor entre as amostras, na Tabela 7.

Entre as amostras de chá solúvel, a maior diferença calculada foi entre CML2 e CML1, de 3,979, e a menor diferença entre CML0 e CML3, de 1,079. As amostras CML2 e CML1 apresentam cores diferentes, de acordo com Mokrzycki e Tatol (2011), e as amostras CML1 e CML0 apresentam diferenças de cor que podem ser observadas por observadores inexperientes. As demais comparações teriam diferença apenas para observadores experientes.

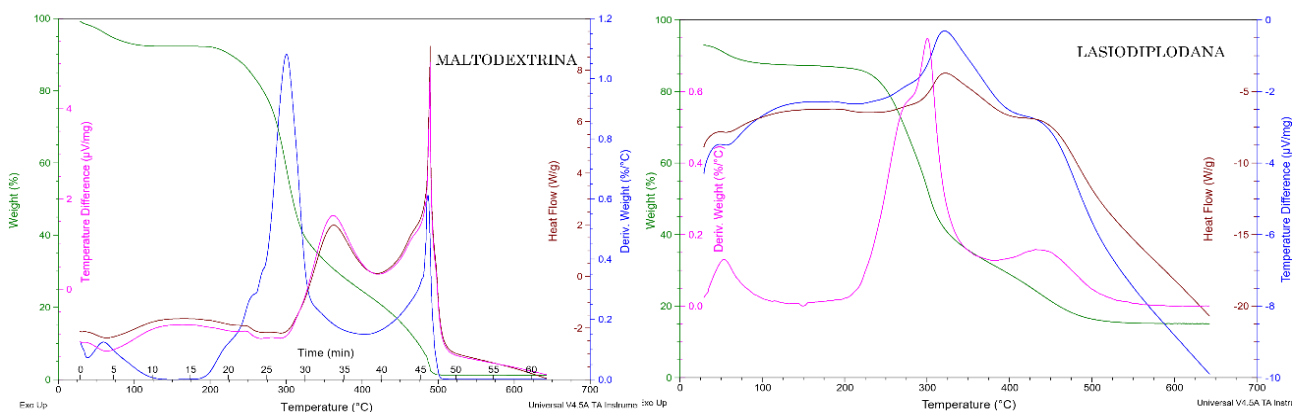
Tabela 7 - Diferença total de cor entre as amostras encapsuladas.

	CML0	CML1	CML2	CML3
CML0	-	2,786	1,213	1,078
CML1	2,785	-	3,979	2,231
CML2	1,213	3,979	-	1,761
CML3	1,079	2,231	1,761	-

Fonte: Aatoria própria (2022).

A análise térmica das amostras, realizada via TG-DTA, encontra-se nas Figuras 19 e 20. Através desta análise, pode ser avaliada a estabilidade térmica das microcápsulas e dos agentes encapsulantes.

Figura 19 - TG-DTA dos agentes encapsulantes.



Fonte: Aatoria própria (2022).

Em ambos agentes encapsulantes, foi observado um primeiro estágio de perda de massa até 120 °C correspondendo a perda de umidade, indicados por picos endotérmicos em 60,20 °C para maltodextrina, com perda de 7,66% de massa, e em 55,48 °C para LAS, com 12,56% de perda de massa. Li et al. (2010) descreveram um primeiro pico de perda de água de hidratação entre 60 e 120 °C em amido isolado de *Fritillaria ussuriensis* Maxim., similar ao observado. O segundo evento de perda de massa, se refere a perda de oligossacarídeos, açúcares de cadeias maiores e mais complexos, paralelamente a decomposição do material carbonáceo que compõe estes agentes (BURATTO, 2018). Na maltodextrina, esta decomposição iniciou em 239 °C, com o pico em 299,31 °C e perda de massa de 60,69%. Após isso, houve um último

evento, com pico em 484,44 °C, onde houve a perda total de massa. Barbosa (2015) observou dois estágios de perda de massa em maltodextrina com DE de 16,5 – 19,5, com evaporação da água inferior a 200 °C, e início da decomposição do polissacarídeo em 286,3 °C.

Na LAS, houveram dois eventos de perda de massa acima de 200 °C, iniciando em 209 °C e terminando em 540 °C, com picos em 301,43 e 442,74 °C, com perda de massa de 67,81 e 84,64%, respectivamente, correspondendo a degradação térmica da molécula; e a decomposição final (carbonização) ocorreu após 600 °C. Theis (2018) observou três estágios de perda de massa da lasiodiplodana, correspondendo a perda de água, degradação oxidativa da molécula e carbonização da amostra.

Na Figura 20, observa-se o TG-DTA das amostras encapsuladas. Nelas, foram observados três eventos de degradação térmica. Na Tabela 8 encontram-se os valores obtidos para as temperaturas de pico (T_p) de cada evento térmico das amostras encapsuladas, e porcentagem de massa perdida (Δm) com o aumento da temperatura.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros termogravimétricos de cada evento térmico das amostras encapsuladas.

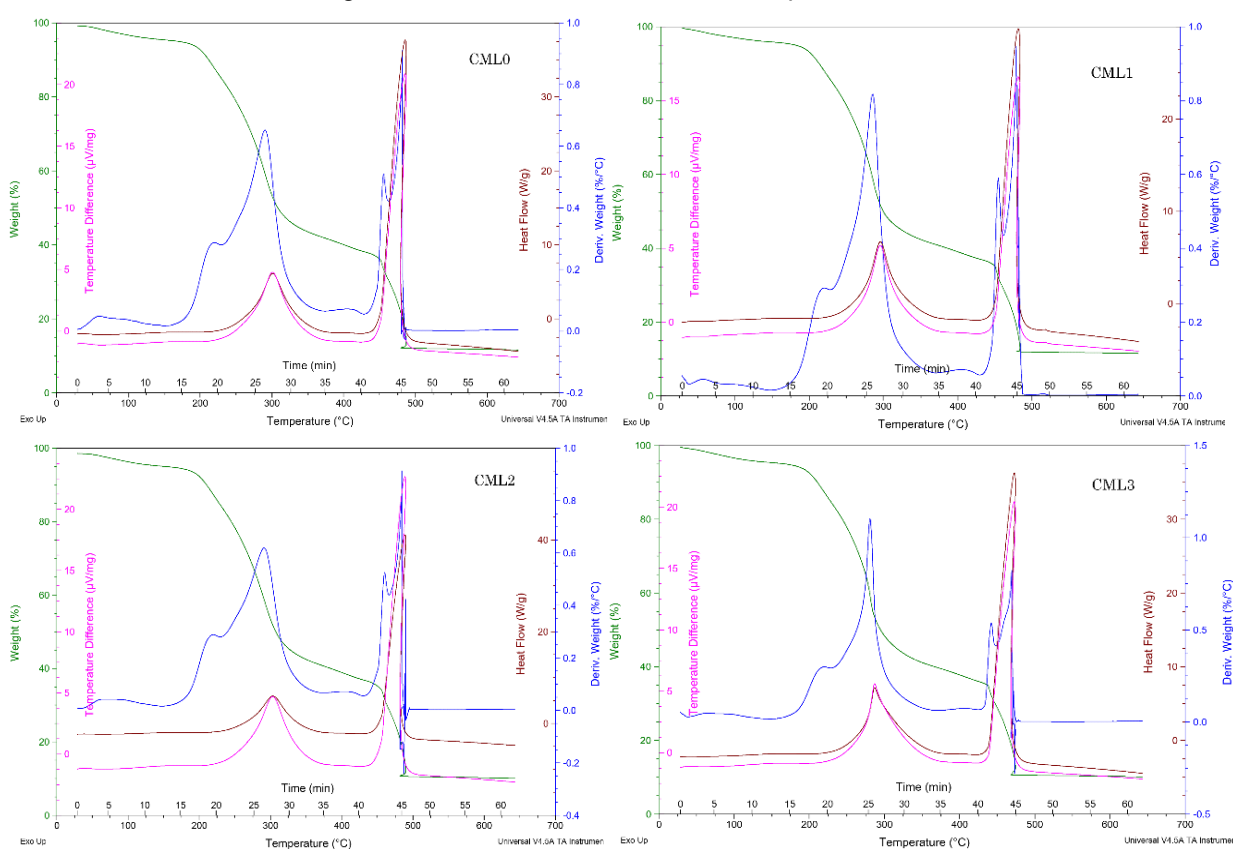
Amostra	1º Evento Térmico		2º Evento Térmico		3º Evento Térmico	
	T_p (°C)	Δm (%)	T_p (°C)	Δm (%)	T_p (°C)	Δm (%)
CML0	56,3	1,48	288,7	55,53	482,1	87,95
CML1	58,1	1,51	286,1	53,59	477,5	88,06
CML2	70,3	2,50	292,5	56,13	484,8	89,43
CML3	70,3	4,51	280,5	57,4	467,6	89,42

Fonte: Autoria própria (2022).

Nas curvas de DTG (%/°C) observou-se que o comportamento térmico das amostras encapsuladas foi semelhante em todas as concentrações de LAS, de modo que o aumento da concentração não apresentou influência significativa nos eventos termogravimétricos. O primeiro pico endotérmico se refere a perda de umidade, seguida da decomposição de compostos voláteis e termos sensíveis em temperaturas inferiores a 100 °C.

O segundo evento endotérmico inicia próximo a 200 °C e refere-se à degradação dos compostos bioativos e açúcares, onde há um pico duplo evidenciando a proteção aos compostos bioativos conferida pela encapsulação; Ballesteros et al. (2017) observaram comportamento térmico semelhante, podendo estar relacionado a despolimerização do material. Em seguida, há a decomposição final do material carbonáceo restante dos agentes encapsulantes e dos sólidos solúveis no terceiro evento, também observado por Kagimura et al. (2015b).

Figura 20 - TG-DTA das amostras encapsuladas.



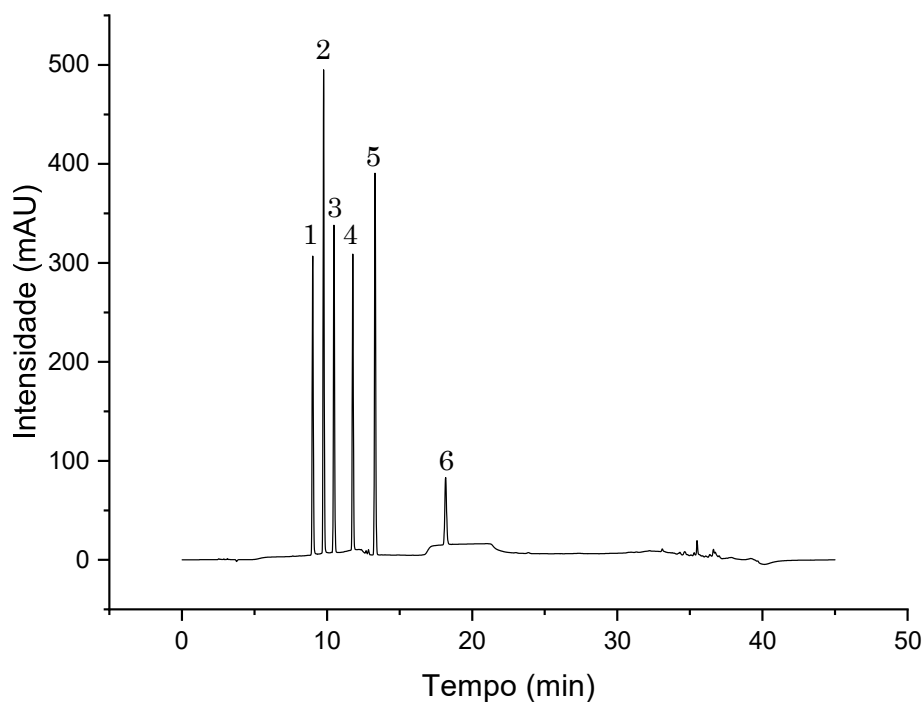
Fonte: Autoria própria (2022).

5.4 Análise de compostos bioativos

A técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) permite a separação, identificação e quantificação de compostos presentes em uma amostra, a partir da comparação com um padrão analítico. Assim, foram utilizados seis padrões analíticos (ácido 4- cafeoilquínico, ácido cafeico, ácido ferúlico, cafeína, rutina e quercetina) para a identificação dos mesmos nas amostras, utilizando o método descrito anteriormente.

O cromatograma do mix de padrões utilizado encontra-se na Figura 21, onde é possível observar que houve eluição dos compostos de interesse.

Figura 21 - Cromatograma do mix de padrões analíticos em 750 ppm, com identificação dos picos (CLAE).



1- Ácido 4- cafeoilquínico; 2- Cafeína; 3- Ácido cafeico; 4- Rutina; 5- Ácido ferúlico; 6- Quercetina.

Fonte – Autoria própria (2022).

Este cromatograma foi utilizado como padrão para confirmar e identificar a presença dos compostos de interesse nas amostras, a partir do tempo de retenção e do espectro de absorção. Para quantificação dos compostos nas amostras, foram obtidas curvas de calibração utilizando os valores de Integração da Área (mAU·min) e Concentração (ppm) na plotagem de um gráfico, a partir do qual foram obtidas as equações de regressão de cada composto, onde y equivalia a integração da área do pico e x a concentração. Na Tabela 9, encontram-se tempo de retenção (T.R.) em minutos, equações de regressão e coeficiente de determinação (R^2) dos compostos buscados nas amostras.

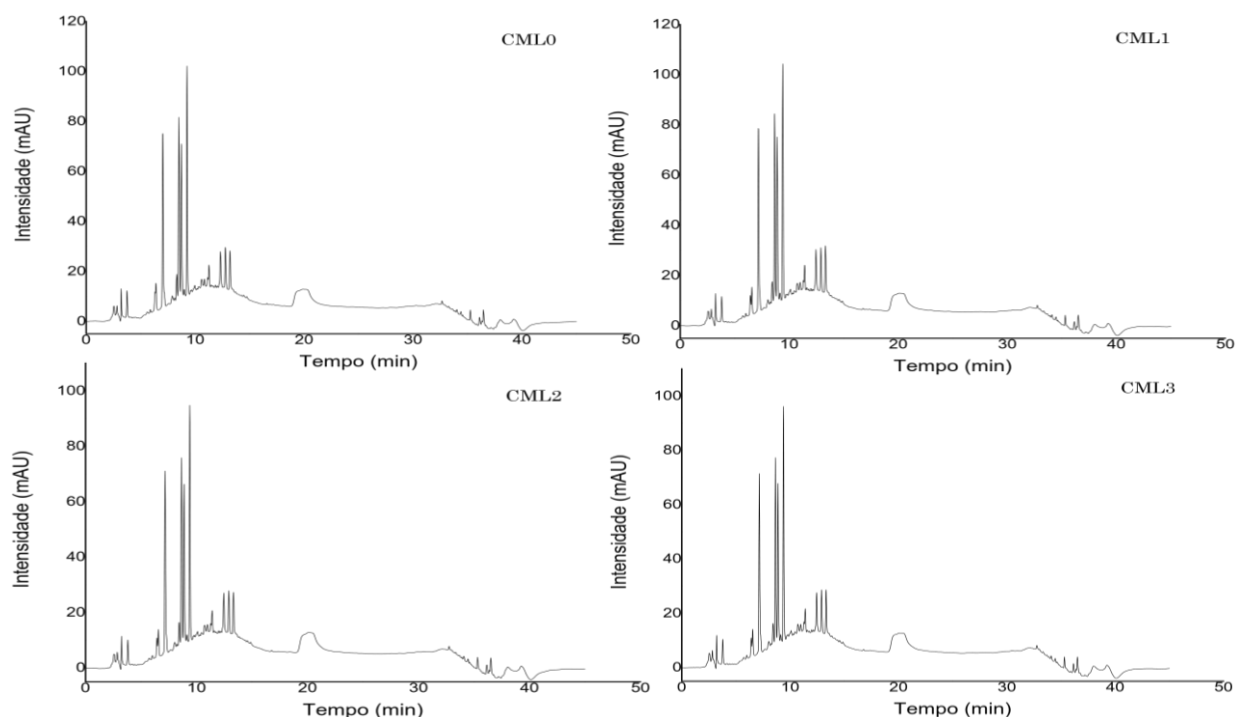
Tabela 9 - Tempo de retenção (T.R.), equação de regressão e coeficiente de determinação (R²) para os compostos buscados nas amostras em CLAE.

Composto	T.R. (min)	Equação de regressão	R ²
Ácido 4-cafeoilquínico	8,98	$y = 0,0356x - 0,3166$	0,9982
Cafeína	9,74	$y = 0,0551x - 0,4178$	0,9981
Ácido Cafeico	10,45	$y = 0,0401x - 0,4143$	0,9981
Rutina	11,75	$y = 0,0276x - 0,1136$	0,9995
Ácido Ferúlico	13,29	$y = 0,0489x - 0,4204$	0,9983
Quercetina	18,13	$y = 0,0099x - 0,1796$	0,9973

Fonte: Autoria própria (2022).

As curvas de calibração apresentaram boa relação linear entre área do pico e concentração, com $R^2 > 0,99$ para todos os compostos de interesse. Na Figura 22, encontram-se os cromatogramas para as amostras encapsuladas, e na Tabela 10, encontra-se a quantificação dos padrões para cada amostra.

Figura 22 -Cromatogramas dos compostos bioativos das amostras encapsuladas.



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 10 - Quantificação de compostos bioativos nas amostras encapsuladas em mg·g⁻¹ (Média ± DP).

	Ác. 4-Cafeoilquínico	Cafeína	Ác. Cafeico	Rutina	Ác. Ferúlico
CML0	11,134 ^a ± 0,096	8,733 ^a ± 0,174	3,043 ^a ± 0,137	2,313 ^a ± 0,099	3,046 ^a ± 0,126
CML1	6,255 ^b ± 0,183	5,004 ^b ± 0,251	2,041 ^b ± 0,132	1,583 ^a ± 0,408	2,795 ^a ± 0,721
CML2	10,813 ^a ± 0,791	8,527 ^a ± 0,574	2,921 ^a ± 0,261	2,013 ^a ± 0,183	3,217 ^a ± 0,215
CML3	11,137 ^a ± 0,271	8,873 ^a ± 0,402	3,596 ^a ± 0,465	2,297 ^a ± 0,588	4,002 ^a ± 0,673

Extrato de chá mate (CML); 0,0% LAS (CML0); 0,5% LAS (CML1); 0,875% LAS (CML2); 1,25% LAS (CML3). Ác.: ácido; DP: desvio padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa, p < 0,05.

Fonte: Autoria própria (2022).

A quantificação de ácido 4-cafeoilquínico (ácido clorogênico) variou de 6,255 a 11,137 mg·g⁻¹; a amostra CML1 foi estatisticamente diferente de todas as demais, e CML0, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes. Meinhart et al. (2018) encontraram 5090 µg·100 mL⁻¹ de ácido 4-cafeoilquínico (4CQA) para infusões de erva-mate, acima do observado para as amostras encapsuladas (que variou de 375,32 a 668,24 µg·100 mL⁻¹). Lorini et al. (2021) encontraram de 3,94 a 4,49 mg·g⁻¹ de 4CQA em folhas não processadas de erva-mate, abaixo do observado nas amostras. Chaowuttikul, Palanuvej e Ruangrunsi (2020) encontraram 5,967 mg·g⁻¹ para café (*Coffea arabica* L.) e 0,791 mg·g⁻¹ para *Camellia sinensis* (L.) Kuntze var. *assamica* (Mast.) Kitam de ácido clorogênico.

A quantificação de cafeína variou de 5,004 a 8,873 mg·g⁻¹; a amostra CML1 foi estatisticamente diferente de todas as demais, e CML0, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes. Mateos et al. (2018) observou uma variação de 7,16 a 8,95 mg·g⁻¹ de cafeína em folhas de erva mate maturadas por 1 ano, estando acima do observado para as amostras encapsuladas. Becker (2013) encontrou 13,6 mg·g⁻¹ para erva-mate tostada, acima do observado nas microcápsulas. Rivelli et al. (2007) encontraram 0,54 a 0,94 µg·mL⁻¹ de cafeína em diferentes marcas de erva-mate, abaixo do encontrado neste estudo; quantidades de cafeína abaixo das encontradas nesse estudo também foram observadas nos resultados de Mesquita et al. (2021), que variaram de 13,06 a 27,95 µg·mL⁻¹.

A quantificação de ácido cafeico variou de 2,041 a 3,596 mg·g⁻¹; a amostra CML1 foi estatisticamente diferente de todas as demais, e CML0, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes. Mateos et al. (2018) observou uma variação de 0,173 a 0,231 mg·g⁻¹ de ácido cafeico em folhas de erva mate maturadas por 1 ano, estando abaixo do observado para as microcápsulas. Mesquita et al. (2021) encontrou variação de 19,48 a 28,66 µg·mL⁻¹ em extrato aquoso de erva-mate, abaixo do observado neste estudo. Chaowuttikul, Palanuvej e Ruangrunsi (2020) encontraram 0,380 mg·g⁻¹ para café (*Coffea arabica* L.) e 0,051 mg·g⁻¹ para *Camellia sinensis* (L.) Kuntze var. *assamica* (Mast.) Kitam. para ácido cafeico, ambos abaixo do observado.

A quantificação de rutina variou de 1,583 a 2,313 mg·g⁻¹; todas as amostras foram estatisticamente semelhantes entre si. Mateos et al. (2018) observou uma variação de 5,597 a 6,738 mg·g⁻¹ de rutina em folhas de erva mate maturadas por 1 ano, estando acima do observado para as amostras encapsuladas. Lorini et al. (2021) encontraram de 7,45 a 9,34 mg·g⁻¹ de rutina em folhas não processadas de erva-mate, acima do observado para as amostras encapsuladas. Berté (2007) encontrou 3,70 mg·g⁻¹ em microcápsulas de erva-mate com maltodextrina, acima dos resultados encontrados.

A quantificação de ácido ferúlico variou de 2,795 a 4,002 mg·g⁻¹; todas as amostras foram estatisticamente semelhantes entre si. Riachi et al. (2018) encontraram variação de 0,006 a 2,635 µg·mL⁻¹ em erva-mate in natura e processada em diferentes binômios de tempo/temperatura, abaixo do observado neste estudo.

Os compostos bioativos das amostras encapsuladas apresentaram valores altos quando comparados com outros estudos, tornando a encapsulação interessante por sua capacidade de protegê-los e mantê-los estáveis durante o armazenamento.

Para determinação da atividade antioxidante (ABTS, FRAP, DPPH e CAOT) e do teor de compostos fenólicos totais (TCFT), foram obtidas curvas de calibração utilizando os valores de concentração (eixo x) por absorbância (eixo y) obtidos em cada análise; na Tabela 11, encontram-se as equações de regressão e coeficiente de determinação (R²) de cada análise.

Tabela 11 - Equação de regressão e coeficiente de determinação das análises de teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante das amostras encapsuladas.

Análise	Equação de regressão	R ²
TCFT	$y = 0,0107x - 0,0077$	0,9995
ABTS	$y = -0,0648x + 0,6884$	0,9915
FRAP	$y = 0,0002x - 0,051$	0,9706
DPPH	$y = -0,4688x + 0,4796$	0,9950
CAOT	$y = 0,0012x + 0,1723$	0,9949

Fonte: Autoria própria (2022).

Na Tabela 12, encontram-se os resultados para teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante das amostras encapsuladas.

Tabela 12 - Resultados das análises de teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante das amostras encapsuladas (Média ± DP)

Amostra	TCFT (mg EAG·g ⁻¹)	ABTS (µmol de TEAC·g ⁻¹)	FRAP (µmol FeSO ₄ ·g ⁻¹)	DPPH (µmol de TEAC·g ⁻¹)	CAOT (mg EAAS·g ⁻¹)
CML0	74,029 ^a	1,006 ^a	11640,514 ^c	0,433 ^a	288,458 ^a
	± 0,289	± 0,036	± 35,153	± 0,005	± 7,986
CML1	73,613 ^a	0,915 ^a	14290,857 ^a	0,411 ^b	239,454 ^b
	± 0,690	± 0,023	± 98,404	± 0,008	± 6,737
CML2	74,155 ^a	0,918 ^a	14353,439 ^a	0,437 ^a	231,982 ^{bc}
	± 0,546	± 0,044	± 58,810	± 0,009	± 1,636
CML3	73,065 ^a	0,869 ^a	13409,906 ^b	0,424 ^{ab}	219,956 ^c
	± 0,892	± 0,087	± 88,136	± 0,003	± 8,167

0,0% LAS (CML0); 0,5% LAS (CML1); 0,875% LAS (CML2); 1,25% LAS (CML3). EAG: Equivalente ao Ácido Gálico; TEAC: Capacidade Antioxidante Equivalente ao Trolox; EAAS: Equivalente ao Ácido Ascórbico; DP: Desvio Padrão. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa, $p < 0,05$.

Fonte: Autoria própria (2022).

O TCFT variou de 73,065 a 74,155 mg EAG·g⁻¹; CML0, CML1, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes, sugerindo que a adição de LAS a as

microcápsulas não influencia na quantidade de compostos fenólicos totais. Kozarski et al. (2012), a partir de análises em fungos, relatou que a atividade antioxidante de carboidratos pode ser considerada baixa, ao ser comparada com moléculas como o Trolox.

Bisognin et al. (2019) encontraram variação de 18,32 a 19,06 mg EAG·g⁻¹ para extrato aquoso extraído com ultrassom entre 15 e 45 min, abaixo do encontrado neste estudo, podendo isso ser relacionado com o método de extração. De Mejía et al. (2010) observaram variação de 90,4 a 176,1 mg EAG·g⁻¹ para chá mate de diferentes regiões da Argentina. O valor acima do encontrado para todas as amostras neste estudo pode estar relacionado a perda de antioxidantes quando é realizada a extração dos sólidos solúveis, utilizando temperatura de ebulição por um longo tempo. Riachi et al. (2018) observou, na extração de erva mate em diferentes condições de temperatura, tempo e iluminação, que ao manter a temperatura constante e aumentar o tempo, há maior degradação de compostos fenólicos.

Com relação a capacidade de captura do radical ABTS, foram observados valores que variaram de 0,869 a 1,006 µmol de TEAC·g⁻¹; CML0, CML1, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes. Na análise de ABTS, é possível supor que a adição de LAS em até 1,25% não modifica a atividade antioxidante de maneira significativa, quando comparado a amostra encapsulada com apenas maltodextrina.

Pilatti-Riccio et al. (2019) liofilizaram erva-mate com goma arábica, encapsulando-a e obtendo resultados de 48,79 µmol de TEAC·g⁻¹, acima do observado neste estudo. Este fenômeno pode ser justificado pela utilização pelos autores de amostras que não passaram pelo processo de tostagem para obtenção do chá mate. Teselkin et al. (2021) encontraram valores de 1,11 µmol de TEAC·g⁻¹ para extrato aquoso de erva-mate, pouco acima do observado neste estudo.

FRAP variou de 11640,514 a 14353,439 µmol FeSO₄·g⁻¹; CML1 e CML2 foram estatisticamente semelhantes; CML0 e CML3 diferiram de maneira estatisticamente significativa de todas as demais, sugerindo que adição de LAS em pequenas quantidades (entre 0,5 e 0,875%) possivelmente leva ao aumento atividade antioxidante mensurável via FRAP. Dudonné et al. (2009) encontraram 4,67 mmol FeSO₄·g⁻¹ para erva-mate, abaixo de todas as amostras encapsuladas; dentre todas as plantas analisadas pelos autores, o resultado de FRAP mais próximo ao das amostras microencapsuladas foi de madeira de carvalho-roble, com 15,92 mmol

FeSO₄·g⁻¹. Komes et al. (2009) compararam a atividade antioxidante de diferentes chás, encontrando 5,69 e 3,25 mmol FeSO₄·g⁻¹ para chá mate e chá mate tostado, respectivamente, ambos abaixo do observado para as amostras encapsuladas.

DPPH variou de 0,411 a 0,437 μmol de TEAC·g⁻¹; CML0, CML2 e CML3 foram estatisticamente semelhantes, bem como CML1 e CML3. Pilatti-Riccio et al. (2019) liofilizaram erva-mate com goma arábica, encapsulando-a e obtendo resultado de 281,37 μmol de TEAC·g⁻¹, acima do observado neste estudo, indicando a possível degradação de muitos componentes durante a torrefação. Dorkbuakaew et al. (2016) observou uma variação de 17,79 a 28,77 mg de TEAC·g⁻¹ para chá *Assam* em diferentes estágios de maturação, todos acima deste estudo. Macedo et al. (2011) encontraram 2879 μmol de TEAC·g⁻¹ para erva-mate, acima do observado, o que pode estar relacionado as etapas de processamento pelas quais a erva-mate passou.

A CAOT variou de 124,875 a 288,458 mg EAAS·g⁻¹; a amostra CML0 foi estatisticamente diferente de todas as demais amostras; CML1 e CML2 foram estatisticamente semelhantes, bem como CML2 e CML3. A adição de LAS levou a diminuição significativa da capacidade antioxidante total quando comparada a amostra com apenas adição de maltodextrina.

Celep, Aydin e Yesilada (2012) encontraram 66,06, 94,61 e 50,74 mg EAAS·g⁻¹ para extratos metanólicos de cereja cornalina, caqui japonês e louro-cerejeiro, respectivamente, todos abaixo do observado neste estudo. Farooq, Singh e Saini (2019) encontraram, 488,75 e 170,53 mg EAAS·g⁻¹ para extratos aquosos de árvore-do-caril e figueira-comum, respectivamente, estando o extrato de figueira próximo ao estudo e o extrato de árvore-do-caril acima.

6 CONCLUSÃO

Os conteúdos de HPAs encontrados nas amostras microencapsuladas estão relacionadas ao processo de secagem e absorção destes compostos da fumaça proveniente da queima de lenha durante as etapas de sapeco e secagem. A comparação dos conteúdos de HPAs presentes nas microcápsulas com os níveis de referência internacionais, permite inferir que o tempo e temperatura aplicados nas etapas de sapeco e secagem não foram suficientes para reduzir, inibir ou prevenir a formação desses compostos e consequente contaminação do produto.

O rendimento médio da encapsulação foi considerado satisfatório dentro das limitações do equipamento e da aderência das partículas a parede da câmara de atomização e do ciclone, que resultou em perdas do produto. A adição de lasiodiplodana levou a diminuição da eficiência de encapsulação, sendo necessário avaliar outras condições de secagem buscando maior eficiência de encapsulação, dado a funcionalidade biológica da lasiodiplodana.

A adição de lasiodiplodana não alterou significativamente parâmetros de umidade e solubilidade, mas promoveu a redução da atividade de água e da higroscopicidade a partir de 0,875% como material de parede. Nesta mesma concentração não modificou a dissolubilidade do chá mate microencapsulado apenas com maltodextrina. As microcápsulas produzidas apresentaram estrutura morfológica de esferas ocas e superfície irregular e a adição de lasiodiplodana promoveu a formação de microcápsulas maiores.

A adição de lasiodiplodana não afetou parâmetros significativos de cor nos sistemas CieLAB e CieLCH, e observadores inexperientes não conseguiriam observar diferenças de cor entre as amostras. As amostras e os agentes encapsulantes apresentaram boa estabilidade térmica, não oxidando ou tendo degradação térmica abaixo de 250 °C em atmosfera de ar sintético.

A adição de lasiodiplodana entre 0,5 e 1,25% não gerou mudanças significativas no conteúdo de ácidos clorogênico, cafeico e ferulico, cafeína e rutina, não sendo possível afirmar se maiores quantidades o fariam pela diluição dos compostos analisados; os valores encontrados foram considerados altos, sendo a sua manutenção a longo prazo via microencapsulação interessante. O teor de compostos

fenólicos totais não sofreu alterações significativas com a adição de lasiodiplodana, assim como os métodos de análise antioxidante ABTS e DPPH. Foi observado um aumento na atividade FRAP com a adição de lasiodiplodana, e diminuição da CAOT.

Ao fim, conclui-se que as micropartículas obtidas consistem em um material interessante, pois a adição de lasiodiplodana em microcápsulas de maltodextrina não gerou modificações significativas, além de somar suas funcionalidades biológicas ao produto final, com alta concentração de compostos bioativos e potencial antioxidante.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, p. 107-123, 2016.
- AHMAD, A.; ANJUM, F. M.; ZAHOOR, T.; NAWAZ, H; DILSHAD, S. M. R. Beta Glucan: A Valuable Functional Ingredient in Foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 3, p. 201-212, 2012.
- ALMEIDA, F. A.; LIMA, T. M. C.; MIRANDA, L. S. C.; BARRETO, G. A.; LELA, I. L.; MACHADO, B. A. S. **ENCAPSULAÇÃO DA PRÓPOLIS VERMELHA POR DUAS ROTAS TECNÓLOGICAS, COACERVAÇÃO COMPLEXA E SPRAY DRYER**. V SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA, 2019, Blucher Engineering Proceedings, v. 6, p. 162-170, 2019. Disponível em: <http://www.proceedings.blutcher.com.br/article/details/encapsulao-da-prpolis-vermelha-por-duas-rotas-tecnologicas-coacervao-complexa-e-sparry-dryer-33261>. Acesso em: 17 fev. 2022.
- ALMEIDA, F. D. L. Desidratação de suco de abacaxi probiótico por spray-dryer. 2012. 71 f. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2012.
- ALVES, A. I. Obtenção de Extrato de Carotenoides de Polpa de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) Encapsulado pelo Método de Secagem por Atomização. 2014. 78 f. **Dissertação (Mestrado)** - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2014.
- ANGELO, P. M., JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.
- ANYAKORA, C.; OGBECHE, A.; PALMER, P.; COKER, H.; UKPO, G.; OGAH, C. GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. **Chemosphere**, v. 60, p. 990 -997, 2005.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- **RDC n° 105**, de 31 de maio de 2001.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada – **RDC n° 281**, de 06 de outubro de 2003.
- AZEREDO, H. M. C. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 1, p. 89-95, 2005.
- BALLESTEROS, L. F; RAMIREZ, M. J.; ORREGO, C. E.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Encapsulation of antioxidant phenolic compounds extracted from

spent coffee grounds by freeze-drying and spray-drying using different coating materials. **Food Chemistry**, v. 237, p. 623–631, 2017.

BARBOSA, M. M. Processo de purificação de goma de cajueiro: aspectos técnicos e ambientais. 2015. 164 f. **Tese (Doutorado)** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2015.

BARONE LUMAGA, R.; AZZALI, D.; FOGLIANO, V.; SCALFI, L.; VITAGLIONE, P. Sugar and dietary fibre composition influence, by different hormonal response, the satiating capacity of a fruit-based and a β -glucan-enriched beverage. **Food and Function**, v. 3, n. 1, p. 67 -75, 2012.

BECKER, A. M. Erva-mate (*Ilex paraguariensis*, st. Hil.) em cápsulas: estudos de toxicidade clínica e efeitos hipocolesterolêmico e antioxidante em indivíduos com dislipidemias. 2013. 222f. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Farmácia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BERTÉ, K. A. dos S. Tecnologia de erva-mate solúvel. 2011. 160 f. **Tese (Doutorado)** - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

BEYER, J.; JONSSON, G.; PORTE, C.; KRAHN, M. M.; ARIESE, F. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 30, p. 224-244, 2010.

BISOGNIN, Dilson Antônio et al. Contents of total phenolics and flavonoids in and antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* leaves. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 54, 2019.

BISWAS, A.K.; KONDAIAH, N.; ANJANEYULU, A.S.R. Effect of spice mix and curry (*Murraya koenigii*) leaf powder on the quality of raw meat and precooked chicken patties during refrigeration storage. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 278–292., 2006.

BOGUSZEWSKI, J. H. *Uma história cultural da erva-mate : o alimento e suas representações*. 2007. 129f. **Dissertação (Mestrado)**. Programa de Pós-Graduação em História. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M E; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **LWT – Food Science and Technology**, v. 28, p. 25–30, 1995.

BRASIL. Ministério da Saúde. [Portaria Nº 540, de 27 de outubro de 1997](#). Brasília, 1997.

BRENELLI, E. C. S. A extração de cafeína em bebidas estimulantes – uma nova abordagem para um experimento clássico em química orgânica. **Química Nova**, v. 26, N. 1, p. 136 - 138, 2003.

BURATTO, A. P. Microencapsulação de polpa de feijoa (*Acca sellowiana*) pelo processo de secagem por atomização (*spray drying*). 2018. 136 f. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2018.

BURGAIN, Jennifer et al. Encapsulation of probiotic living cells: From laboratory scale to industrial applications. **Journal of food engineering**, v. 104, n. 4, p. 467-483, 2011.

BUTIUK, A. P.; MARTOS, M. A.; ADACHI, O.; HOURS, R. A. Study of the chlorogenic acid content in yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.): Effect of plant fraction, processing step and harvesting season. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 3, p. 27 – 33, 2016.

CAI, Y.Z., CORKE, H. Production and properties of spray dried *Amaranthus* Betacyanin Pigments. **Journal of Food Science**, v. 65, p. 1248–1252, 2000.

CALEFFI, T. S. L. Microencapsulação de Polpa de Amora-Preta por Coacervação e *Spray Drying*. 2014. 107 f. **Dissertação (Mestrado)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CALEGARI, G. C. Lasiodiplodana (1→6)-β-D-glucana: bioprodução, obtenção de moléculas derivatizadas por sulfonação e caracterização. 2016. 34 f. **Monografia (Graduação)** – Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016.

CALEGARI, G. C.; SANTOS, V. A. Q.; BARBOSA-DEKKER, A. M.; BUSSO, C.; DEKKER, R. F. H.; DA CUNHA, M. A. A. Sulfonated (1→6)-β-d-Glucan (Lasiodiplodan): Preparation, Characterization and Bioactive Properties. **Food Technology & Biotechnology**, n. 57, v. 4, p. 490-502, 2019.
<https://doi.org/10.17113/ftb.57.04.19.6264>

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) na dieta da população de campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 49-53, 2002.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango power obtained by spray-drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n.4, p. 4520-4528, 2005.

CASTRO-CABADO, M.; CASADO, A. L.; SAN ROMÁN, J. Bio-based thermosets: 103 Effect of the structure of polycarboxylic acids on the thermal crosslinking of maltodextrins. **European Polymer Journal**, v. 78, p. 91–105, 2016.

CELEP, Engin; AYDIN, Ahmet; YESILADA, Erdem. A comparative study on the in vitro antioxidant potentials of three edible fruits: Cornelian cherry, Japanese

persimmon and cherry laurel. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 9, p. 3329-3335, 2012.

CHAOWUTTIKUL, C.; PALANUVEJ, C.; RUANGRUNGSI, N. Quantification of chlorogenic acid, rosmarinic acid, and caffeic acid contents in selected Thai medicinal plants using RP-HPLC-DAD. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 56, 2020.

Da CROCE, D. M. Características físico-químicas de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) no estado de Santa Catarina. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 12, n. 2, p. 107-113. 2002.

ĆUJIĆ-NIKOLIĆ, N., STANISAVLJEVIĆ, N., ŠAVIKIN, K., KALUŠEVIĆ, A., NEDOVIĆ, V., BIGOVIĆ, D., & JANKOVIĆ, T. Application of gum Arabic in the production of spray-dried chokeberry polyphenols, microparticles characterisation and *in vitro* digestion method. **Lekovite sirovine**, v. 38, p. 9-16, 2018.

CUNHA, M. A. A.; TURMINA, J. A.; IVANOV, R. C.; BARROSO, R. R.; MARQUES, P. T.; FONSECA, E. A. I.; FORTES, Z. B.; DEKKER, R. F. H.; KHAPER, N.; BARBOSA, A. M. Lasiodiplodan, an exocellular (1→6)-β-d-glucan from *Lasiodiplodia theobromae* MMPI: production on glucose, fermentation kinetics, rheology and anti-proliferative activity. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 39, p. 1179-88, 2012.

DAOU, C.; ZHANG, H. Oat beta-glucan: its role in health promotion and prevention of diseases. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, p. 355 – 365, 2012.

DARTORA, N.; de SOUZA, L. M.; SANTANA-FILHO, A. P.; IACOMINI, M.; VALDUGA, A. T.; GORIN, P. A. J.. UPLC-PDA-MS evaluation of bioactive compounds from leaves of *Ilex paraguariensis* with different growth conditions, treatments and ageing. **Food Chemistry**, 129(4), p. 1453–1461, mai. 2011.

DELADINO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extract from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 71, n. 1, p. 126-134, jan. 2008.

DEWICK, P. M. **Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach**. 2^oed. Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

Di CARLO, G.; MASCOLO, N.; IZZO, A. A.; CAPASSO, F. Flavonoids: Old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. **Life Sciences**, v. 65. n. 5, p. 377 – 353, 1999.

DING, Z.; TAO, T.; WANG, X.; PRAKASH, S.; ZHAO, Y.; HAN, J.; WANG, Z. Influences of different carbohydrates as wall material on powder characteristics, encapsulation efficiency, stability and degradation kinetics of microencapsulated lutein by spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 7, p. 2872-2882, 2020. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14544>

DIXIT, N.; DUTT MAURYA, S.; PSSAGAR, B. Sustained release drug delivery system. **Online) Indian Journal of Research in Pharmacy and Biotechnology**, v. 1, n. 3, p. 3015–310, 2013.

DORKBUAKAEW, N. et al. Bioactive compounds and antioxidant activities of *Camellia sinensis* var. *assamica* in different leave maturity from Northern Thailand. **International Food Research Journal**, v. 23, n. 5, 2016.

DUARTE-VÁZQUEZ, M. A.; GARCÍA-ALMENDÁREZ, B.; REGALADO, C.; WHITAKER, J.R. Purification and partial characterization of three turnip (*Brassica naous* L. var. *esculenta* D.C.) peroxidases. **Journal of Agricultural and Food Chemical**, v.48, n. 5, p. 1574 - 1479, 2000.

DUDONNE, Stephanie et al. Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD, and ORAC assays. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, n. 5, p. 1768-1774, 2009.

DUTRA, F. L. G.; HOFFMANN-RIBANI, R.; RIBANI, M. Determinação de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência isocrática durante estacionamento de erva-mate. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 119-123, 2010.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. DE. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.I.] v. 22, n. 2, p. 199–204, 2002.

EUROPEAN COMMISSION, SCF/CS/CNTM/PHA/29. **Final opinion of the scientific committee on food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food**, 2002.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n° 1881/2006, de 19 de dezembro de 2006. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, 20 de dezembro de 2006. Disponível em https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32006R1881&qid=1615408415508#ntr35-L_2006364EN.01000501-E0035. Acesso em 10 de março de 2021.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n° 835/2011, de 19 de agosto de 2011. Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, 20 de agosto de 2011. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32011R0835&qid=1615408968253>. Acesso em 10 de março de 2021.

EUROPEAN COMMISSION REGULATION (EC) n° 1255/2020, de 07 de setembro de 2020. Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in traditionally smoked meat and smoked meat products and traditionally smoked fish and smoked fishery products and

establishing a maximum level of PAHs in powders of food of plant origin used for the preparation of beverages. **Official Journal of the European Union**, 08 de setembro de 2020. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32020R1255&qid=1615403998713>. Acesso em 10 de março de 2021.

EVANGELISTA, José. **Tecnologia de alimentos**. 2 ed. ed. São Paulo, SP: Atheneu, 2009. p. 652

FANG, Z.; BHANDARI, B. Encapsulation of polyphenols: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, n. 10, p. 510-523, 2010

FAROOQ, Shah Asma; SINGH, Randhir; SAINI, Vipin. Evaluation of phytochemical constituents and antioxidant potential of hydro-alcoholic and aqueous extracts of L. and L. **Herba Polonica**, v. 65, n. 4, p. 7-17, 2019.

FATIBELLO-FILHO, O.; CRUZ VIEIRA, I. Uso analítico de tecidos e extratos brutos vegetais como fonte enzimática. **Química nova**, v. 25, n. 3, p. 455 - 464, 2002.

FERNANDES, R. V. DE B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Gum arabic/ starch/ maltodextrin/ inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil, **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 524-532, 2014.

FENNEMA, O.R. **Química de alimentos de Fennema**. Editora Artmed, 2010.

FILIP, R.; LÓPEZ, P.; GIBERTI, G.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Phenolic compounds in seven South American //ex species. **Fitoterapia**, [S.l.], vol. 72, n. 7, p. 774-778, nov. 2001.

FUCHS, M.; TURCHIULI, C.; BOHIN, M.; CUVELIER, M-E.; ORDONNAUD, C.; PEYRAT-MAILLARD, M.N.; DUMOULIN, É. Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 75; p. 27-35, 2006.

GEA Niro Research Laboratory. Analytical Methods for Dry Milk Products: **A 14 a – Higroscopicity**. 2005. Disponível em https://www.gea.com/pt/binaries/A%2014%20a%20-%20Hygroscopicity_tcm38-30922.pdf. Acesso em 22 de fevereiro de 2022.

GERHARDT, Marcos. História ambiental da erva-mate. 2013. 290 f. **Tese (Doutorado)** - Programa de Pós- Graduação em História, Centro de Filosofia e Ciências Humanas da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; CHAMBIN, O.; VOILLEY, A.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview. **Food Research International**, v.40, p. 1107–1121, 2007.

GHAZALI, E. S.; GHAREKHANI, M.; HAMISHEKAR, H. Study physical and antioxidant properties of the microencapsules of *Citrus aurantium* extract prepared by spray drying method. **Innovative Food Technologies**, v. 6, n. 3, p. 441-453, 2019. GNOATTO, S. C. B.; BASSANI, V.; COELHO, G. C.; SCHENKEL, E. P. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* a. St.-Hil., Aquifoliaceae). **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 304 - 307, 2007.

GÓMEZ-JUARISTI, M.; MARTÍNEZ-LÓPEZ, S.; SARRIA, B.; BRAVO, L.; MATEOS, R. Absorption and metabolism of yerba mate phenolic compounds in humans. **Food Chemistry**, v. 240, p. 1028-1038, 2018.

GUGLIUCCI, A.; BASTOS, D. H. M.; SCHULZE, J.; SOUZA, M. F. F. Caffeic and chlorogenic acids in *Ilex paraguariensis* extracts are the main inhibitors of AGE generation by methylglyoxal in model proteins. **Fitoterapia**, v. 80, n. 6, p. 339-344, 2009.

GÜLÇİN, I. Antioxidant activity of caffeic acid (3,4-dihydroxycinnamic acid). **Toxicology**, v. 217, n. 2-3, p. 213-220, 2006.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **PESQUISA DE ORÇAMENTOS FAMILIARES 2008 - 2009**: Tabela de composição nutricional dos alimentos consumidos no Brasil. 1. ed. RIO DE JANEIRO: [s. n.], 2011. 351 p. v. 1. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv50002.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2020. ISBN 978-85-240-4194-5.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - Produção Agrícola Municipal. Tabela 289 - Quantidade produzida e valor da produção na extração vegetal, por tipo de produto extrativo. 2019. Disponível em <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>. Acesso em 08 fev. 2022a.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - Produção Agrícola Municipal. Tabela 5457 - Área plantada ou destinada à colheita, área colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor de produção das lavouras temporárias e permanentes. 2019. Disponível em <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>. Acesso em 08 fev. 2022b.

INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4° ed. (1° ed. digital). São Paulo, Brasil. 2008.

IPNI (2020). International Plant Names Index. Published on the Internet <http://www.ipni.org>, The Royal Botanic Gardens, Kew, Harvard University Herbaria & Libraries and Australian National Botanic Gardens. Disponível em <https://www.ipni.org/n/315555-2>. Acesso em 5.mai. 2020.

ISOLABELLA, S.; COGOI, L.; LÓPEZ, P.; ANESINI, C.; FERRARO, G.; FILIP, R. Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 695-699, 2010.

IURCKEVICZ, G. Produção e caracterização de microencapsulado de extrato de *Baccharis dracunculifolia* e lasiodiplodana (1-6)- β -d-glucana. 2019, 116f. **Tese (Doutorado)** - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2019a.

IURCKEVICZ, Genice et al. Encapsulated Microparticles of (1 \rightarrow 6)- β -d-Glucan Containing Extract of *Baccharis dracunculifolia*: Production and characterization. *Molecules*, v. 24, n. 11, p. 2099, 2019b.

JAISWAL, R.; SOVDAT, T.; VIVIAN, F.; KUHNERT, N. Profiling and characterization by LC-MS n of the chlorogenic acids and hydroxycinnamoylshikimate esters in mate (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 5471–5484, 2010.

JUNIOR, J. F. P.; GOULART, I. C. G. dos R. Erva 20: Sistema de produção para erva-mate. **Embrapa**, 2019. Brasília, DF. 152 p.; 2019. ISBN: 978-85-7035-875-2 1.

KAGIMURA, F. Y.; da CUNHA, M. A. A.; BARBOSA, A. M.; DEKKER, R. F. H.; MALFATTI, C. R. M. Biological activities of derivatized D-glucans: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 588 – 598, 2015a.

KAGIMURA, F. Y.; DA CUNHA, M. A. A.; THEIS, T. V.; MALFATTI, C. R. M. DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M.; TEIXEIRA, S. D.; SALOMÉ, K. Carboxymethylation of (1 \rightarrow 6)- β -glucan (lasiodiplodan): Preparation, characterization and antioxidant evaluation, **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 390-399, 2015b.

KAMANGAR, F.; SCHANTZ, M. M.; ABNET, C. C.; FAGUNDES, R. B.; DAWSEY, S. M. High Levels of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mate Drinks. **Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention**, v. 17, n. 5, p. 1262–1268, 2008.

KANG, Y.-R.; LEE, Y.-K.; KIM, Y. J.; CHANG, Y. H. Characterization and storage stability of chlorophylls microencapsulated in different combination of gum Arabic and maltodextrin. **Food Chemistry**, v. 272, p. 337 – 346, 2019.

KHOURY, D. E.; CUDA, C.; LUHOVYY, B. L.; ANDERSON, G. H. Beta glucan: Health Benefits in Obesity and Metabolic Syndrome. **Journal of Nutrition and Metabolism**, p. 1-28. 2012.

KHUENPET, K.; CHAROENJARASRERK, N.; JAIJIT, S.; ARAYAPOONPONG, S.; JITTANIT, W. Investigation of suitable spray drying conditions for sugarcane juice powder production with an energy consumption study. **Agriculture and Natural Resources**, v. 50, n. 2, p. 139-145, 2016.

KOMES, Draženka et al. Determination of caffeine content in tea and maté tea by using different methods. **Czech J. Food Sci**, v. 27, n. 1, p. S213-S216, 2009.

KOZARSKI, M. S., KLAUS, A., NIKŠIĆ, M., VAN GRIENSVEN, L. J., VRVIĆ, M., & JAKOVLJEVIĆ, D. Polysaccharides of higher fungi: biological role, structure and antioxidative activity. **Hemijska industrija**, v. 68, n. 3, p. 305-320, 2014.

KUANG, S. S.; OLIVEIRA, J. C.; CREAN, A. M. Microencapsulation as a tool for incorporating bioactive ingredients into food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, n. 10, p. 1913-1918, 2010

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A.G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciência e tecnologia dos Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 726–732, 2005.

LAZZAROTTO, M.; LAZZAROTTO, S. R. da S.; CASTRO, C. M. da S.; WENDLING, I. VIII Simpósio de Análise térmica, 2017, Ponta Grossa, Paraná. **Avaliação térmica de extratos liofilizados metanólico e aquoso de erva-mate**. [s.l.; s.n.], 2017.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. 2 ed., São Paulo: Editora Sarvier, 1995.

LEÓN-MARTÍNEZ, F. M.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, J. Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): Effects on powder properties and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 864 – 870, 2010.

LESAGE, G.; BUSSEY, H. Cell wall assembly in *Saccharomyces cerevisiae*. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 70, n. 2, p. 317-343, Jun 2006.

LEÓN-MARTÍNEZ, F.M.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L.L.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, J. Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): Effects on powder properties and characterization, **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 864 – 870, 2010.

LEPREVOST, A. Química e Tecnologia da Erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil). Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná, 1987. **Boletim Técnico** n.53. 53p.

LI, X., GAO, W., HUANG, L., WANG, Y., HUANG, L., LIU, C. Preparation and physicochemical properties of carboxymethyl *Fritillaria ussuriensis* Maxim. Starches. **Carbohydrate Polymers**. V. 80, p. 768-773, 2010.

LIMA, E.C.; RODRIGUES, M. E.; MAIA, J. L. DANTAS, T. N. P.; MEDEIROS, M. F. D. **RENDIMENTO E CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO EXTRATO DA CASCA DO JAMBO PROCESSADO EM SPRAY DRYER – INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE OPERAÇÃO**. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2017, São Carlos, SP. [...]. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em:
https://web.archive.org/web/20180722041948id_/http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2017/276.pdf. Acesso em: 17 fev. 2022.

LORINI, A., DAMIN, F. M., DE OLIVEIRA, D. N., CRIZEL, R. L., GODOY, H. T., GALLI, V., & MEINHART, A. D. Characterization and quantification of bioactive compounds from *Ilex paraguariensis* residue by HPLC-ESI-QTOF-MS from plants cultivated under different cultivation systems. **Journal of Food Science**, v. 86, n. 5, p. 1599-1619, 2021.

MACEDO, J. Alves et al. Increasing the antioxidant power of tea extracts by biotransformation of polyphenols. **Food Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 491-497, 2011.

MAHDAVI, S. A.; JAFARI, S. M; ASSADPOOR, E.; DEHNAD, D. Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum Arabic and gelatin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 379 – 385, 2016.

MALHEIROS, G. C. Estudo da alteração da cor e degradação da clorofila durante a armazenagem de erva-mate tipo chimarrão. 2007. 104 f. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2007.

MANCUSO, C.; SANTANGELO, R. Ferulic acid: Pharmacological and toxicological aspects. **Food and Chemical Toxicology**, v. 65, p. 185-195, 2014.

MATEOS, R., BAEZA, G., SARRIÁ, B., & BRAVO, L. Improved LC-MSn characterization of hydroxycinnamic acid derivatives and flavonols in different commercial mate (*Ilex paraguariensis*) brands. Quantification of polyphenols, methylxanthines, and anti-oxidant activity. **Food Chemistry**, v.241, p. 232–241. 2018.

MEINHART, A. D., CALDEIRAO, L., DAMIN, F. M., TEIXEIRA FILHO, J., & GODOY, H. T. Analysis of chlorogenic acids isomers and caffeic acid in 89 herbal infusions (tea). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 73, p. 76-82, 2018.

De MEJÍA, Elvira González et al. Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): Phenolics, antioxidant capacity and in vitro inhibition of colon cancer cell proliferation. **Journal of Functional Foods**, v. 2, n. 1, p. 23-34, 2010.

MENDES, R.M.O. Caracterização e avaliação da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), beneficiada no estado de Santa Catarina. 2005. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MESQUITA, M., SANTOS, E., KASSUYA, C. A., & SALVADOR, M. J. Chimarrão, terere and mate-tea in legitimate technology modes of preparation and consume: A comparative study of chemical composition, antioxidant, anti-inflammatory and anti-anxiety properties of the mostly consumed beverages of *Ilex paraguariensis* St. Hil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 279, 114401, 2021.

MINISTÉRIO DA SAUDE. **Portaria nº 518**, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da

água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 2004.

MINOLTA. Precise color communication: color control from perception to Instrumentation. Japan: Minolta Co. Ltd., 2007

MOKRZYCKI, W. S.; TATOL, M. Colour difference ΔE - A survey. **Machine Graphics and Vision**, v. 20, n. 4, p. 383-411, 2011.

MOREIRA, G. E. G. Obtenção e caracterização de extrato microencapsulado de resíduo agroindustrial de acerola. 2007. 86 f. **Dissertação (Mestrado)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MORET, S.; CONTE, L. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. **Journal of Chromatography A**, n. 882, p. 245 – 253, 2000.

National Institute of Standards and Technology. NIST Livro de Química na Web - **Base de dados de Referência padrão do NIST número 69**. Disponível em <https://webbook.nist.gov/chemistry/index.html.pt>. Acesso em 08. abril. 2022.

NABECHIMA, G. H. Inativação térmica das enzimas polifenoloxidase e peroxidase em forno esteira e efeitos sobre a cor da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). 2010. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

NEDOVIC, V; KALUSEVIC, A; MANOJLOVIC, V; LEVIC, S; BUGARSKI, B. An overview of encapsulation technologies for food applications. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1806–1815, 2011.

NEGRÃO-MURAKAMI, A. N.; NUNES, G. L.; PINTO, S. S.; MURAKAMI, F. S.; AMANTE, E. R.; PETRUS, J. C. C.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMBONI, R. D. M. C. Influence of DE-value of maltodextrin on the physicochemical properties, antioxidant activity, and storage stability of spray dried concentrated mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 79, p. 561-567, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.002>.

NUNES, G. L. Microencapsulação por Spray Drying do Extrato Crioconcentrado de Erva-Mate (*Ilex Paraguariensis* A. St. Hill) Empregando a Maltodextrina como Agente Encapsulante. 2014. 92 f. **Dissertação (Mestrado)** - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

NUNES, G. L.; BOAVENTURA, B. C. B.; PINTO, S. S.; VERRUCK, S.; MURAKAMI, F. S.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMBONI, R. D. de M. C. Microencapsulation of freeze concentrated *Ilex paraguariensis* extract by spray drying. *Journal of Food Engineering*, v. 151, p. 60 – 68, 2015.

OLIVEIRA, I. R. N. Antocianinas extraídas de Capim gordura (*Melinis minutiflora*): atividade antioxidante, microencapsulamento por atomização e estabilidade. 2011, 130p. **Dissertação (Mestrado)** - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2011.

ORANUBA, E.; DENG, H.; PENG, J.; DAWSEY, S. M.; KAMANGAR, F. Polycyclic aromatic hydrocarbons as a potential source of carcinogenicity of mate, **Journal of Environmental Science and Health**, part C, v. 37, n. 1, p. 26-41, 2019.

PANZL, M. V.; ALMEIDA, J. M. S.; PEDROZO-PEÑAFIEL, M.; DAVID MENCHACA, D.; AUCÉLIO, R. Q.; RODRÍGUEZ-HARALAMBIDES, A. Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dried Leaves of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) and Their Extraction into Infusions. **Polycyclic Aromatic Compounds**, 2022. <https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2030770>

PARANÁ (ESTADO). AGÊNCIA DE NOTÍCIAS DO PARANÁ. **Maior produção do País, erva-mate envolve 100 mil famílias no Paraná**. Curitiba, out. 2019.

PIECZYKOLAN, Ewelina; KUREK, Marcin Andrzej. Use of guar gum, gum arabic, pectin, beta-glucan and inulin for microencapsulation of anthocyanins from chokeberry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 665-671, 2019.

PILATTI-RICCIO, Daniella et al. Impact of the use of saccharides in the encapsulation of *Ilex paraguariensis* extract. **Food Research International**, v. 125, p. 108600, 2019.

QUEIROZ, E. A. I. F., et al. Antiproliferative and Pro-apoptotic Effects of Three Fungal Exocellular B-Glucans in MCF-7 Breast Cancer Cells Is Mediated by Oxidative Stress, AMP-Activated Protein Kinase (AMPK) and the Forkhead Transcription Factor, FOXO3a. **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, v. 67, p. 14-24, 2012.

QUEK, S. Y.; CHOK, N. K.; SWEDLUND, P. The physicochemical properties of spraydried watermelon powders. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 386-392. 2007.

RAMALHOSA, M. J.; PAÍGA, P.; MORAIS, S.; DELERUE-MATOS, C.; OLIVEIRA, M. B. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish: evaluation of a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction method. **Journal of Separation Science**, v. 32, n. 20, p. 3529-3538, 2009. doi: 10.1002/jssc.200900351.

RÉ, M. I. Formulating drug delivery systems by *spray drying*. **Drying Technology**, v. 24, n. 4, p. 433-446, 2006.

REITZ, P. R.; EDWIN, G. **Aquifoliáceas: flora ilustrada catarinense**. Itajaí, Santa Catarina: R. Reitz, 1967. 46 p.

RIACHI, L. G., SIMAS, D. L. R., COELHO, G. C., MARCELLINI, P. S., DA SILVA, A. J. R., & DE MARIA, C. A. B. Effect of light intensity and processing conditions on bioactive compounds in maté extracted from yerba mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.). **Food chemistry**, v. 266, p. 317-322, 2018.

RIBEIRO, M. C. Estudo da fração não volátil, atividade antioxidante da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e seus efeitos sobre parâmetros bioquímicos de pacientes vítimas de traumatismo cranioencefálico. 2016. 61f. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

RINALDI, L.; RIOUX, L.; BRITTEN, M.; TURGEON, S. L.; In vitro bioaccessibility of peptides and amino acids from yogurt made with starch, pectin, or β -glucan. **International Dairy Journal**, v. 46, p. 39 – 45, 2015.

RIO GRANDE DO SUL (ESTADO). SECRETARIA DE PLANEJAMENTO, ORÇAMENTO E GESTÃO – ATLAS SOCIOECONÔMICO DO RIO GRANDE DO SUL. **O Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional de folha verde de erva-mate**. Porto Alegre: 2019. Disponível em <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/erva-mate>. Acesso em 03. mar. 2021.

RIVELLI, D. P. Simultaneous determination of chlorogenic acid, caffeic acid and caffeine in hydroalcoholic and aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* by HPLC and correlation with antioxidant capacity of the extracts by DPPH \cdot reduction. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas (Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences)**, [S.l.], vol. 43, n. 2, p. 215-222 abr./jun., 2007.

ROBERT, P.; GORENA, T.; ROMERO, N.; SEPULVEDA, E.; CHAVEZ, J.; SAENZ, C. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 7, p. 1386-1394, 2010.

ROLLE, F.; PENNECCHI, F.; PERINI, S.; SEGA, M. Metrological traceability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) measurements in green tea and mate. **Measurement**, v. 98, p. 290-299, 2017.

ROSE, M.; HOLLAND, J.; DOWDING, A.; PETCH, S. R. G.; WHITE, S.; FERNANDES, A.; MORTIMER, D. Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. **Food and Chemical Toxicology**, n 78, p. 1 – 9, 2015.

RUFINO, M. do S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. de; MORAIS, S. M. de; SAMPAIO, C. de G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pelo Método de Redução do Ferro (FRAP). **Comunicado Técnico 128, Embrapa**. [S.l: s.n.], 2006.

RUFINO, M. do S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S. de; MORAIS, S. M. de; SAMPAIO, C. de G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia

Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS. **Comunicado Técnico 126, Embrapa**. [S.l: s.n.], 2007.

SAIKIA, S.; KUMAR MAHNOT, N.; LATA MAHANTA, C. Optimisation of phenolic extraction from Avertroa carambola pomace by response surface methodology and its microencapsulation by spray and freeze drying. **Food Chemistry**, v. 171, p. 144–152, 2015.

SALGADO, M.; RODRÍGUEZ-ROJO, S.; ALVES-SANTOS, F. M.; COCERO, M. J. Encapsulation of resveratrol on lecithin and β -glucans to enhance its action against *Botrytis cinerea*. **Journal of Food Engineering**, v. 165, p. 13-21, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.05.002>.

SAINT-HILAIRE, Auguste de. **Viagem ao Rio Grande do Sul (1820-1821)**. 2ª edição. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1939. 167 v. (Biblioteca Pedagógica Brasileira. Sér. 5.a: Brasiliiana). Tradução de Leonam de Azeredo Pena.

SANTIAGO-ADAME, R.; MEDINA-TORRES, L.; GALLEGOS-INFANTE, J. A.; CALDERAS, F.; GONZÁLES-LAREDO, R. F.; ROCHA-GUZMÁN, N. E.; OCHOA-MARTÍNEZ, L. A.; BERNAD-BERNAD, M. J. Spray drying-microencapsulation of cinnamon infusions (*Cinnamomum zeylanicum*) with maltodextrin. **Food Science and Technology**, v. 6, n. 2, p. 571 – 577, 2015.

SANTOS, A. S. Processo de oxidação microbiológica do isossafrol a piperonal. Rio de Janeiro, 2003. 209 f. **Tese (Doutorado)** – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

SARAVACOS, G. et al. 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11) Microencapsulation of Macadamia oil by spray drying. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1660–1665, 2011.

SARTESHNIZI, R. A.; HOSSEINI, H.; BONDARIANZADEH, D; COLMENERO, F. J.; KHAKSAR, R. Optimization of prebiotic sausage formulation: Effect of using β -glucan and resistant starch by D-optimal mixture design approach. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, part 2, p. 704-710, 2015.

SELAMAT, S. N.; MUHAMAD, I. I.; SARMIDI, M. R. Encapsulation of tocopherol and tocotrienol in vitamin-e using *spray drying* technique. In: South East Asian Technical Universities Consortium (SEATUC) - 3rd SEATUC Symposium Proceeding, 2009, Johor Bahru, Malaysia.

SHISHIR, M. R. I.; CHEN, W. Trends of spray drying: A critical review on drying of fruit and vegetable juices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 65, p. 49–67, 2017.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de proteínas e peptídeos: II. Aplicação de métodos de 52 microencapsulação. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 39, n. 1, p. 1-9, 2003.

SILVA, D. A.; COSTA, D. A.; SILVA, D. F.; SOUZA, M. F. V.; AGRA, M. F.; MEDEIROS, I.A.; BARBOSA-FILHO, J. M.; BRAZ-FILHO, R. Flavonóides glicosilados de *Herissantia tiubae* (K. Schum) Brizicky (Malvaceae) e testes farmacológicos preliminares do canferol 3,7-di-O- α -L-ramnopiranosídeo. **Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 15, n. 1, p. 23–29, 2005.

SILVA, P. I. Otimização do extrato e microencapsulação de polifenóis e antocianinas de jaboticaba (*myrciaria jaboticaba*). 2011, 158p. **Tese (Doutorado)** - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2011.

SILVA, F. M. R. Estudo da estabilidade e avaliação do efeito do extrato de chá verde (*Camellia sinensis*) microencapsulado em modelo experimental de lesão gástrica induzida por etanol em camundongos. 2020. 101 f. **Tese (Doutorado)** – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6^a. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning – a review of organic traces for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, n. 17, p. 129 – 162, 2002.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p. 152–178, 1999.

SOBIERALSKA, M.; KUREK, M.A. Beta-Glucan as Wall Material in Encapsulation of Elderberry (*Sambucus nigra*) Extract. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 74, p. 334 –341, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11130-019-00741-x>

SOHAIL, A.; TURNER, M. S.; COOMBES, A.; BOSTROM, T.; BHANDARI, B. Survivability of Probiotics Encapsulated in Alginate Gel Microbeads Using a Novel Impinging Aerosols Method. **International Journal of Food Microbiology**, v. 145, n. 1, p. 162-68, 2011.

SOUZA, W. Avaliação da atividade antioxidante e compostos fenólicos de extratos vegetais. 2013. 37 f. **Monografia (Graduação)** - Curso de Tecnologia em Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.

STIER, H.; EBBESKOTTE, V.; GRUENWALD, J. Immune-modulatory effects of dietary Yeast Beta-1,3/1,6-D-glucan. **Nutrition Journal**, v. 13, n. 1, p. 38, 2014.

SUCUPIRA, N. R. et al. Métodos Para Determinação da Atividade Antioxidante de Frutos (Methods for Measuring Antioxidant Activity of Fruits). **UNOPAR Científica Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 14, n. 4, p. 263–269, 2012.

SUN, L.; ZHANG, J.; LU, X.; ZHANG, L.; ZHANG, Y. Evaluation to the antioxidant activity of total flavonoids extract from persimmon (*Diospyros kaki* L.) leaves. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 2689 – 2696, 2011.

TAKEITI, C. Y. Estudo da influência da transição vítrea sobre a instantaneização de maltodextrinas por processo de aglomeração úmida. 2007. 191 f. **Tese (Doutorado)** – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

TANG, C. H.; LI, X. R. Microencapsulation properties of soy protein isolate: Influence of preheating and/or blending with lactose. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 3, p. 281–290, 2013.

TESELKIN, Yu O. et al. The Antioxidant Capacity of Aqueous Extracts from Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*). **Biophysics**, v. 66, n. 1, p. 125-132, 2021.

TFOUNI, S. A.; REIS, R. M.; KAMIKATA, K.; GOMES, F. M.; MORGANO, M. A.; FURLANI, R. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in teas using QuEChERS and HPLC-FLD. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 11, n. 2, 146-152, 2018.

THEIS, T. V. Obtenção e caracterização de (1→6)- β -D-glucana (lasiodiplodana) carboximetilada com diferentes graus de substituição. 2018. 65 f. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2018.

TRIBOLI, E. P. D. R. et. al. Efeitos de aditivos na obtenção de iogurte em pó por meio de secagem por atomização em escala piloto, XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014. DOI: 10.5151/chemengcobeq2014-0271-26249-178307

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of acai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 411-418, 2008.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físicas e químicas do suco de açaí em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n.2, p.444 – 450, 2009a.

TONON, R. V.; BRABET, C.; PALLET, D.; BRAT, P.; & HUBINGER, M. D. Physicochemical and morphological characterisation of açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, n. 10, p. 1950–1958, 2009b.

TÚRMINA, J. A.; CARRARO, E.; DA CUNHA, M. A. A.; DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M.; DOS SANTOS, F. S.; SILVA, L. A.; MALFATTI, C. R. M. Toxicological Assessment of β -(1→6)-Glucan (Lasiodiplodan) in Mice during a 28-Day Feeding Study by Gavage. **Molecules**, v. 17, p. 14298-14309, 2012.

VALDUGA, E. Caracterização química e anatômica da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hil. e de algumas espécies utilizadas na adulteração do mate. 1995. 97f. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química)** – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

VALDUGA, E. et al. Caracterização química da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hill (erva-mate) e de outras espécies utilizadas na adulteração do mate. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, vol. 15, n. 1, pag. 25-36, jan./jun. 1997.

VALDUGA, A. T., FINZER, J. R. D., & MOSELE, S. H. **Processamento de erva-mate**. Erechim: Edifapes, 183, 2003.

VALDUGA, E. et al. Nota prévia – Avaliação das características de qualidade da erva-mate (chimarrão) acondicionada em diferentes embalagens. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, n. 2, p. 99-105, abr./jun. 2005.

VALDUGA, A. T.; GONÇALVES, I. L.; MAGRI, E.; FINZER, J. R. D. Chemistry, pharmacology and new trends in traditional functional and medicinal beverages. **Food Research International**, v. 120, p. 478 – 503, 2019.

VARNER, A. S. Modeling and optimization of the dehydration of beets for use as a value-added food ingredient. 2014. 98 p. **Dissertação (Mestrado)** – Ciências, University of Maryland, Athens, Georgia. Disponível em: https://getd.libs.uga.edu/pdfs/varner_audrey_s_201405_ms.pdf. Acesso em 28 fev. 2022.

VAN GELDER, C. W. G.; FLURKEY, W. H.; WICHERS, H.J. Sequence and structural features of plant and fungal tyrosinases. **Journal of Agricultural and Food Chemical**, v. 41, p. 532 - 536, 1997.

VASCONCELOS, A. F. D.; MONTEIRO, N. K.; DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M.; CARBONERO, E. R.; SILVEIRA, J. L. M.; SASSAKI, G. L.; SILVA, R.; SILVA, M. L. C. Three exopolysaccharides of the b-(1→6)-D-glucan type and a b-(1→3;1→6)-D-glucan produced by strains of *Botryosphaeria rhodina* isolated from rotting tropical fruit. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 14, p. 2481–2485, 2008

VIDAL J, Leslie et al . Microencapsulation of maqui (*Aristotelia chilensis* Molina Stuntz) leaf extracts to preserve and control antioxidant properties. **Chilean Journal of Agricultural Research**, Chillán, v. 73, n. 1, p. 17-23, Mar. 2013.

VIEIRA, M.A.; MARASCHIN, M.; ROVARIS, A.A.; AMBONI, R.D.M.C.; PAGLIOSA, C.M.; XAVIER, J.J.M.; AMANTE, E.R. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons throughout the processing stages of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Additives & Contaminants**, v. 27, n. 6, p. 116 – 782, 2010.

VOGEL, Henry J. A convenient growth medium for *Neurospora* (Medium N). **Microb. Genet. Bull.**, v. 13, p. 42-43, 1956.

WANG, J.; ZHANG, L. Structure and chain conformation of five water-soluble derivatives of a β -D-glucan isolated from *Ganoderma lucidum*. **Carbohydrate Research**, v. 344, p. 105–112, 2009.

WOO, M. W.; DAUD, W. R. W.; TASIRIN, S. M.; TALIB, M. Z. M. Optimization of the spray drying operating parameters—A quick trial-and-error method. **Drying Technology**, v. 25, n. 10, p. 1741-1747, 2007.

YATSU, F.K.; BORGHETTI, G. S.; BASSANI, V. L. Technological characterization and stability of *Ilex paraguariensis* St. Hil. Aquifoliaceae (Maté) spray-dried powder. **Journal of Medicinal Food**, v. 14, n. 4, p. 413-419, 2011.

ZAMPIER, A. C. Avaliação dos níveis de nutrientes, cafeína e taninos após adubação mineral e orgânica, e sua relação com a produtividade na erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). 2001. 103f. **Dissertação (Mestrado)** – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

ZHAO, X.-H.; TANG, C.-H. Spray-drying microencapsulation of CoQ10 in olive oil for enhanced water dispersion, stability and bioaccessibility: Influence of type of emulsifiers and/or wall materials. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 20–30, 2016.

ZHU, F.; DU, B.; BIAN, Z; XU, B. Beta-glucans from edible and medicinal mushrooms: Characteristics, physicochemical and biological activities. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 41, p. 165 – 173, 2015.

ZHU, F.; DU, B.; XU, B. A critical review on production and industrial applications of beta-glucans. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 275–288, 2016.

ZUIN, V. G.; MONTERO, L., BAUER, C.; POPP, P. Stir bar sorptive extraction and high-performance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mate teas. **Journal of Chromatography A**, n. 1091, p. 2-10, 2005.

GLOSSÁRIO

Barbaquá: de boberacuá, palavra guarani que significa buraco de fogo; lugar onde é feita secagem definitiva da erva-mate; designa também o processo de secagem.

Cancheada: Erva-mate seca, triturada, mas não beneficiada.

Erva-mate moída: erva-mate preparada com o uso de moedor, gerando um produto com mais fragmentos de folhas.

Erva-mate socada: erva-mate preparada de maneira tradicional, com uso do soque, gerando um produto mais fino.

Forma orgânica: produção que não utiliza produtos químicos industrializados, como adubos e agroquímicos.

Musseline: tipo de tecido fino e transparente.